Band 141 Mai 1955 Heft 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY JUN 21 '55

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN **JOACHIM STAUFF** FRANKFURT/MAIN

Patentteil **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Theodor Steinkopff, geb. 26. 5. 1870, gest. 29. 3. 1955 125

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Lóránd-Universität Budapest

Buzágh, A. und E. Wolfram, Über die Kinetik der Peptisation III. [Über den Einfluß der Temperatur auf die Peptisationsgeschwindigkeit von hydrophilen Gelen] (mit 16 Abb.) 126

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Lautsch, W., H. Gnichtel, J. Gnichtel und E. Höfling, Über Cytochrom c-Modelle (mit 15 Abb.) 132

Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster (Direktor: Prof. Dr. H. Seifert)

Seifert, H., R. Buhl und K.-F. Seifert, Feinstrukturelle Überlegungen zu Adsorptionsvorgängen an Quarzgrenzflächen (mit 11 Abb.) 146

Aus dem Laboratorium der Norddeutsche Seekabelwerke A. G., Nordenham

Kortsch, W., Über innere Spannungen in Polyäthylen-Isolationshüllen von Seekabeln [Zur Auswirkung unterschiedlicher Aderkühltemperatur] III. Mitteilung (mit 5 Abb.) 160

Aus der British Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City, Herts. (England)

Schallamach, A., Zur Physik der Kautschukreibung (mit 12 Abb.) 165

Schultz-Grunow, F. (Aachen), Die Viskosität und die Rolle der Thermodynamik bei rheologischen Flüssigkeiten 173

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig

Lösche, A. und H. Hultschig, Dielektrophorese in Flüssigkeiten (mit 9 Abb.) . . 177

Bücherbesprechungen 187

Referate 188

Berichtigung:

László, Z. (Budapest), Die Temperaturabhängigkeit der Wechselstromelektroosmose VI, Kolloid-Z. **141**, 4 (1955) 192

Autorenregister 193

Sachregister 201

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten. 75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

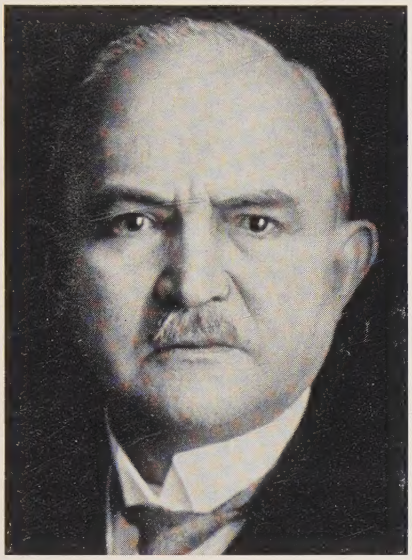
Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 141 | Mai 1955 | Heft 3



THEODOR STEINKOPFF

26. 5. 1870 – 29. 3. 1955

Am 29. 3. 1955, kurz vor Vollendung seines 85. Lebensjahres, wurde Herr Dr.-Ing. e. h. Theodor Steinkopff, Dresden, mitten aus seiner bis zuletzt der Verlagsarbeit gewidmeten Tätigkeit plötzlich vom Tod abberufen. Mit ihm verliert die Kolloid-Wissenschaft einen ihrer aktivsten Betreuer von verlegerischer Seite her.

1906 entstand auf seine Initiative hin die „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide", damals ein mutiges und gewagtes Unternehmen. Der erste Herausgeber R. Ditmar, Graz, wurde schon nach einem Jahr durch Wo. Ostwald abgelöst. In engster und freundschaftlich verbundener Zusammenarbeit mit letzterem entstand so in der in „Kolloid-Zeitschrift" umgetauften Zeitschrift das für diesen jungen Zweig der Wissenschaft notwendige Sprachorgan, das sich unter Ostwalds Leitung zur maßgebenden internationalen Zeitschrift der Kolloid-Wissenschaft entwickelte. Schon 1909 war die Ergänzung dieser Zeitschrift durch die „Kolloidchemischen Beihefte" notwendig. Bis zum Ende des zweiten Weltkrieges blieb die Kolloid-Zeitschrift, abgesehen von einem russischen Kolloid-Journal, das einzige, speziell der Kolloid-Wissenschaft gewidmete Organ der Welt.

Es war ebenfalls Theodor Steinkopff, der in seinem Verlag die Herausgabe zahlreicher kolloidwissenschaftlicher Bücher und Schriftenreihen übernahm und damit in der Förderung dieser Wissenschaft eine seiner Lebensaufgaben sah. Doch war dies nur eines der Gebiete, die der Verlag Theodor Steinkopff gefördert und betreut hat und weiterhin betreuen wird. Die verlegerische Aktivität betrifft aber nicht nur die Nachbargebiete der Physikalischen Chemie, Chemischen Technologie und Physik. Ein zweiter Schwerpunkt der verlegerischen Tätigkeit Theodor Steinkopffs liegt auf dem Gebiet der Medizin, Biologie und Pharmazie.

Im Jahre 1922 unterstützte er die Gründung der Kolloid-Gesellschaft durch Wo. Ostwald, deren Mitglieder sich schließlich aus Angehörigen aller Nationen der Welt zusammensetzten. In dieser Gesellschaft führte er bis zum Zusammenbruch 1945 das Schatzmeisteramt. Die im Jahre 1949 wiedererstandene Kolloid-Gesellschaft hat ihm die Ehrenmitgliedschaft verliehen.

Seiner Unterstützung und Einflußnahme ist ferner die Schaffung der beiden einzigen speziell der Kolloidik gewidmeten Hochschulinstitute Deutschlands in Dresden und Leipzig mit zu verdanken.

Als der viel zu frühe Tod Wo. Ostwalds 1943 und die Katastrophen der Bombardements von Leipzig und Dresden sowie die anschließende Zerreißung Deutschlands durch die Zonengrenzen sein Lebenswerk zu vernichten drohten, hat er, obwohl schon im 75. Lebensjahr stehend, mit der ihm eigenen außerordentlichen Tatkraft nicht eher geruht, bis alles Wesentliche für die Weiterführung seines Lebenswerks gesichert war. Noch kurz vor dem endgültigen Zusammenbruch, im Februar 1945, nahm er hierfür persönlich die Mühe und Gefahr einer Fahrt nach Leipzig auf sich, um nach einer der Bombenkatastrophen, die die Druckerei betroffen hatte, das Weitererscheinen des nächsten Heftes der Kolloid-Zeitschrift durch unmittelbare Besprechungen zu sichern. Niemand von uns ahnte, daß kaum 2 Wochen später er und seine Angehörigen wie durch ein Wunder der Dresdener Feuerkatastrophe entgingen.

Wer jemals das Glück hatte, mit ihm persönlich in engerer Verbindung zu stehen, der wird seine Schaffensintensität und seine väterlich betreuende Güte in verlegerischer und in menschlicher Hinsicht, die immer wieder, selbst in der rein redaktionellen Korrespondenz, zu spüren war, nicht vergessen.

Wir trauern in tiefer Ergriffenheit über seinen Tod.

Die Herausgeber:

F. Horst Müller, Joachim Stauff, J. Reitstötter

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Lóránd-Universität Budapest

Über die Kinetik der Peptisation III. *)

Über den Einfluß der Temperatur auf die Peptisationsgeschwindigkeit von hydrophilen Gelen

Von A. Buzágh und E. Wolfram

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Januar 1955)

1. *Einleitung*

Über den Einfluß der Temperatur auf die Peptisationsgeschwindigkeit sind unsere Kenntnisse — insbesondere in quantitativer Beziehung — zur Zeit noch ziemlich lückenhaft. Es ist jedenfalls aus den Arbeiten von Wo. Ostwald und H. Schmidt (2), A. Buzágh und F. Han (1), J. Lisieczki (3) bekannt geworden, daß die Peptisationsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur im allgemeinen zunimmt. Recht quantitative Bestimmungen wurden aber bisher nur mit dem lyophoben Eisenoxyd von A. Buzágh und F. Han (1) ausgeführt. Nun sind aber bei dem lyophoben Eisenoxyd die Verhältnisse insofern verwickelt, weil neben der Peptisation zugleich auch eine mechanische Koagulation auftritt. Demzufolge sind die resultierenden Geschwindigkeitskurven stets Maximumkurven, die sich sehr schwer auswerten lassen. Dagegen verläuft die Peptisation der hydrophilen Gele (wie $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, Berlinerblau, Humussäure u. a.) im allgemeinen entsprechend einer S-förmigen Kurve, die sich in extremen Fällen zu einer monoton ansteigenden Kurve vereinfacht.

Einer von uns hat gezeigt (4), daß sich die Peptisationsgeschwindigkeit hydrophiler Gele im allgemeinen durch die für monomolekulare autokatalytische Reaktionen gültige Gleichung:

$$-\frac{d\,(x_\infty - x)}{dt} = (k + k'\,x) \cdot (x_\infty - x) \qquad [1]$$

darstellen läßt, mit x = bereits peptisierte Menge, x_∞ die gesamte peptisierbare Menge bedeutet; k und k' sind von der angesetzten Gelmenge und von der Konzentration des Peptisators, sowie von der Temperatur abhängige Konstanten. Es wurde ferner gezeigt, daß der autokatalytische Charakter der Peptisation durch die anfängliche Quellung des hydrophilen Gels bedingt ist. Mit zunehmender Peptisationswirkung, d. h. mit zunehmender Peptisationsgeschwindigkeit verschwindet allmählich der Inflexionspunkt und die Geschwindigkeitskurve geht in eine monoton ansteigende Kurve über. Der zeitliche Verlauf der Peptisation läßt sich dann durch die einfache Gleichung der Reaktion erster Ordnung

$$-\frac{d\,(x_\infty - x)}{dt} = k\,(x_\infty - x) \qquad [2]$$

wiedergeben.

Die Gültigkeit dieser Gleichungen wurde bei einer großen Reihe von hydrophilen Gelen bestätigt, und es liegt somit auf der Hand, daß diese Gleichungen einer quantitativen Untersuchung des Temperatureinflusses der Peptisationsgeschwindigkeit zugrunde gelegt werden können. Es ist zu erwarten, daß sich aus der Temperaturabhängigkeit der Konstanten auf die zwei Teilvorgänge der Peptisation lyophiler Gele — wie Quellung und Dispersion — nähere Schlußfolgerungen ziehen lassen.

Auf Grund dieser Überlegungen haben wir den Einfluß der Temperatur auf die Peptisationsgeschwindigkeit der hydrophilen Gele von $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ und Berlinerblau untersucht.

2. *Methodik*

Die Untersuchungen haben wir mit reinen wäßrigen Gelsuspensionen bestimmter Konzentration folgenderweise ausgeführt. Aus den stark aufgeschüttelten Gelsuspensionen, die vorher in einem Thermostat eingesetzt wurden, haben wir je 100 ml auspipettiert und mit 100 ml der auf die Versuchstemperatur vorgewärmten Peptisatorlösung versetzt. Aus der Mischung wurde zur Analyse sofort eine Probe von 5 ml genommen; von dieser ersten Probenahme wurde die Peptisationszeit $(t - t_o)$ gerechnet. Die Mischung wurde in einem Becherglas im Thermostat ständig und gleichmäßig gerührt. In bestimmten Zeitintervallen wurden aus der Mischung je 5 ml auspipettiert und sie wurden mit einer Handzentrifuge immer mit gleicher Umdrehungszahl 1 Minute lang zentrifugiert. Aus den von dem ungelösten Bodenkörper befreiten Solen wurden je 2 ml Proben abpipettiert und ihre Konzentration mit entsprechender Methode bestimmt. Die Zeitdauer von der Probenahme aus der Suspension bis zur Probenahme aus dem auszentrifugierten Sol war nicht länger als 2 Minuten, der daraus herrührende Versuchsfehler war also — insbesondere bei kleineren Peptisationsgeschwindigkeiten — vernachlässigbar klein.

Die Untersuchungen wurden bei 0°, 15°, 25°, 35° und 50° C ausgeführt. Bei höheren Temperaturen erwies sich die Peptisationsgeschwindigkeit so groß, daß sie sich mit der angewandten Methode mit genügender Genauigkeit nicht verfolgen ließ.

*) siehe (1)

Die zu den Untersuchungen angewandten Gelsuspensionen haben wir in folgender Weise dargestellt.

Das $Fe(OH)_3$-Gel wurde aus einer $FeCl_3$-Lösung von ca. 6% Konzentration durch Fällung mit 17%igem Ammoniak unter ständigem Rühren kalt dargestellt. Der Niederschlag wurde auf Nutschfilter mit Wasser chloridfrei, bzw. bis zum Erscheinen der spontanen Peptisation ausgewaschen. Aus dem Niederschlag wurde mit Wasser eine 0,98%ige Suspension dargestellt.

Das $Al(OH)_3$-Gel wurde aus 0,1%iger $Al_2(SO_4)_3$-Lösung durch Fällung mit 17%iger Ammoniaklösung bei 70° C dargestellt. Aus dem mit Wasser sulfatfrei ausgewaschenen Gel wurde eine 0,69%ige wäßrige Suspension dargestellt.

Das $Cr(OH)_3$-Gel wurde, ähnlich wie das $Al(OH)_3$-Gel, aus einer $Cr_2(SO_4)_3$-Lösung von 0,1 Mol/l Konzentration durch Fällung mit Ammoniaklösung dargestellt. Die $Cr(OH)_3$-Suspension enthielt 6,89 g Cr_2O_3 pro 100 ml.

Das Berlinerblau-Gel wurde aus einer $FeCl_3$-Lösung von 0,01 Mol/l Konzentration durch Fällung mit gesättigter $K_4Fe(CN_6$-Lösung dargestellt. Der Niederschlag wurde mit Wasser dekantiert gewaschen, und aus dem elektrolytfreien Niederschlag wurde eine wäßrige Suspension von 5,45 g pro 100 ml Konzentration dargestellt.

Als Peptisatoren haben wir bei den Hydroxyden Salzsäure, Natronlauge und die entsprechenden Chloride, bei dem Berlinerblau Kaliumoxalat in verschiedenen Konzentrationen angewandt.

Die Solkonzentration wurde beim $Fe(OH)_3$ und $Cr(OH)_3$ jodometrisch, beim $Al(OH)_3$ mit der Oxinmethode und bei dem Berlinerblau kolorimetrisch bestimmt.

Die Bezeichnungen in den Tabellen und Abbildungen haben folgende Bedeutung: x und x_0 ist die peptisierte Menge in mMol pro l Sol zur Zeit t und t_0; x_∞ ist die gesamte peptisierbare Menge; k und k' sind die Konstanten der Gleichung [1].

Durch Integration der Gl. [1] ergibt sich:

$$k = \frac{1}{t\,(1+c)} \ln \frac{x_\infty + cx}{x_\infty - x}, \qquad [3]$$

bzw.:

$$k = \frac{1}{(t-t_0)\cdot(1+c)} \ln \frac{(x_\infty - x_0) + cx}{(x_\infty - x_0) - x}, \qquad [4]$$

wenn wir den Wert k'/k mit c bezeichnen.

Wenn der Wendepunkt verschwindet, so erhält man für k die Gleichung [5]

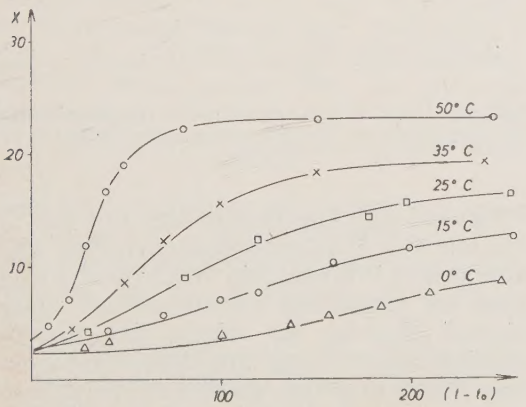


Abb. 1. Die x, $(t - t_0)$-Kurven des $Fe(OH)_3$-Gels bei verschiedenen Temperaturen. Peptisator: 0,05 n HCl

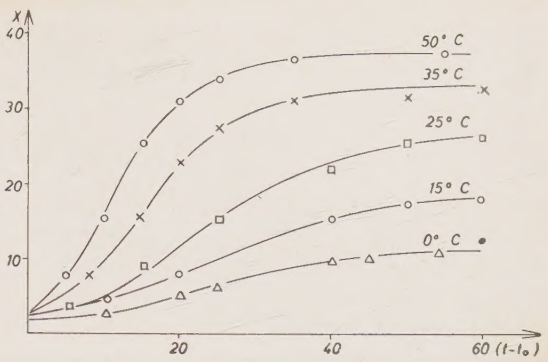


Abb 2. Die x, $(t - t_0)$-Kurven des $Fe(OH)_3$-Gels bei verschiedenen Temperaturen. Peptisator: 0,1 n HCl

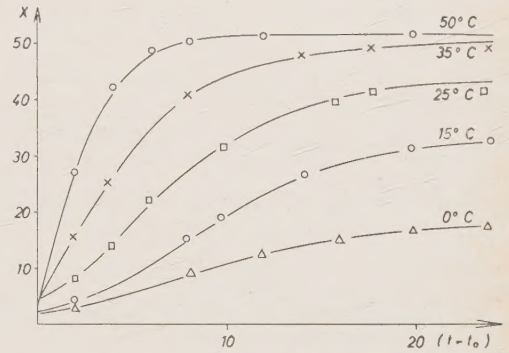


Abb. 3. Die x, $(t - t_0)$-Kurven des $Fe(OH)_3$-Gels bei verschiedenen Temperaturen. Peptisator: 0,5 n HCl

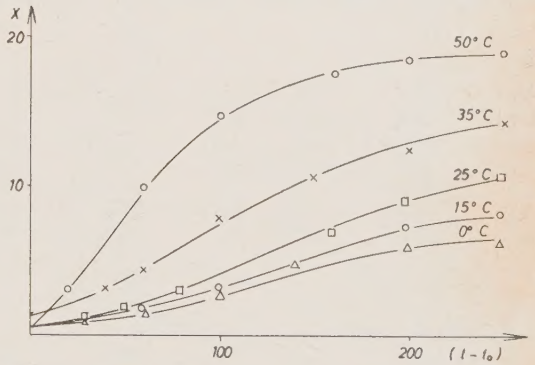


Abb. 4. Die x, $(t - t_0)$-Kurven des $Fe(OH)_3$-Gels bei verschiedenen Temperaturen. Peptisator: 0,05 n $FeCl_3$

$$k = \frac{1}{t - t_0} \ln \frac{(x_\infty - x_0)}{(x_\infty - x_0) - x}. \qquad [5]$$

Es wurde zunächst der Wert von $k'/k = c$ aus zwei Punkten der x, $(t - t_0)$-Kurve graphisch bestimmt, dann wurden die Werte der k-Konstante mit Hilfe der Gl. [4] aus den Meßresultaten ausgerechnet.

3. *Ergebnisse*

Die Ergebnisse der Messungen sind größtenteils graphisch in den Abb. 1—10 dargestellt. In einigen Fällen bringen wir die

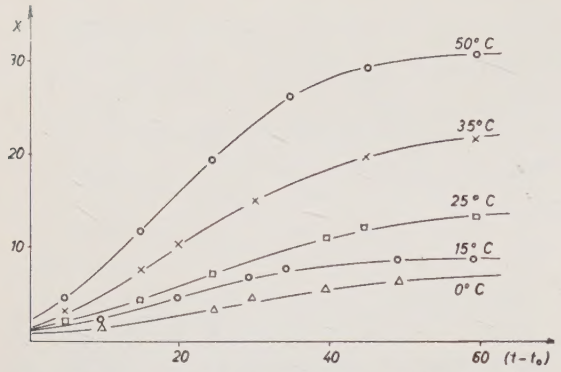


Abb. 5. Die x, $(t - t_0)$-Kurven des $Fe(OH)_3$-Gels bei verschiedenen Temperaturen. Peptisator: 0,1 n $FeCl_3$

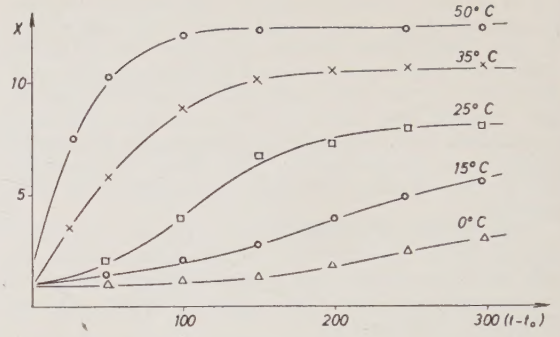


Abb. 8. Die x, $(t - t_0)$-Kurven des $Al(OH)_3$-Gels bei verschiedenen Temperaturen. Peptisator: 0,05 n $AlCl_3$

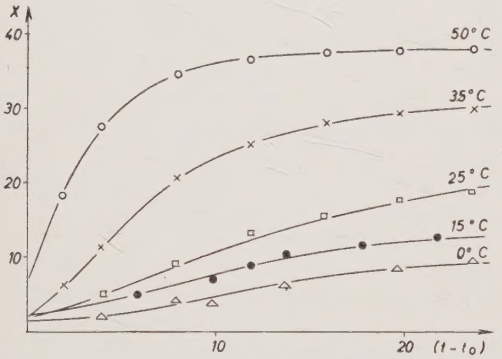


Abb. 6. Die x, $(t - t_0)$-Kurven des $Fe(OH)_3$-Gels bei verschiedenen Temperaturen. Peptisator: 0,5 n $FeCl_3$

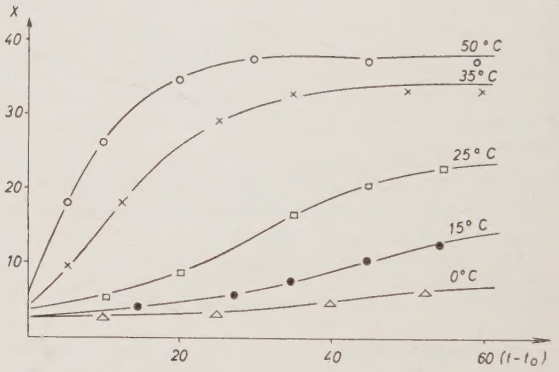


Abb. 9. Die x, $(t - t_0)$-Kurven des $Cr(OH)_3$-Gels bei verschiedenen Temperaturen. Peptisator: 0,1 n NaOH

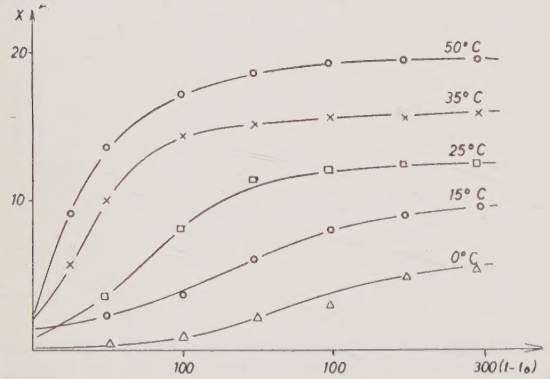


Abb. 7. Die x, $(t - t_0)$-Kurven des $Al(OH)_3$-Gels bei verschiedenen Temperaturen. Peptisator: 0,05 n HCl

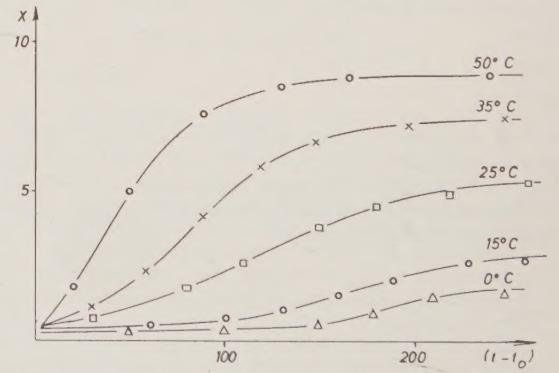


Abb. 10. Die x, $(t - t_0)$-Kurven des Berlinerblaugels bei verschiedenen Temperaturen. Peptisator: 0,01 n $K_2C_2O_4$

Meßresultate auch zahlenmäßig in tabellarischer Zusammenstellung, um zu zeigen, in welchem Maße die Gleichung [4] zur quantitativen Darstellung des Vorganges anwendbar ist.

Es ist aus diesen Ergebnissen folgendes festzustellen. Die Geschwindigkeitskurven zeigen im allgemeinen einen S-förmigen Verlauf. Der Wendepunkt der Kurven rückt bei gleicher Temperatur mit der Zunahme der Peptisatorkonzentration nach kleineren t-Werten. Die Werte von k stimmen bei denselben Versuchsserien befriedigend überein, sie zeigen eine unregelmäßige Schwankung um einen Mittelwert; man kann also den zeitlichen Verlauf der untersuchten Peptisationsvorgänge mit der Gleichung [1] befriedigend darstellen.

Tabelle 1

Die Peptisation von $Fe(OH)_3$-Gel mit HCl von 0,05 m Konzentration

$t - t_o$ Min.	x	$k \cdot 10^3$	$t - t_o$ Min.	x	$k \cdot 10^3$
	$T = 0°$ C $c = 30{,}6$ $x_\infty = 9{,}13$			$T = 35°$ C $c = 8{,}6$ $x_\infty = 19{,}34$	
0	3,07	—	0	3,78	—
40	4,00	1,2	10	4,16	12,2
100	4,63	0,7	30	4,86	13,6
135	6,68	1,7	50	6,82	14,5
155	6,87	1,2	70	9,00	16,8
220	8,78	1,4	100	13,75	22,3
			150	18,15	14,5
	$T = 15°$ C $c = 19{,}3$ $x_\infty = 15{,}17$			$T = 50°$ C $c = 1{,}2$ $x_\infty = 23{,}2$	
0	3,34	—	0	2,32	—
40	4,48	1,6	20	12,20	26,8
70	4,73	1,8	30	14,60	28,1
100	7,28	1,8	40	16,44	27,7
120	7,31	2,6	50	18,82	25,3
160	10,53	2,1	80	22,04	26,3
			150	23,16	27,1
	$T = 25°$ C $c = 11{,}3$ $x_\infty = 16{,}22$				
0	2,80	—			
30	5,02	3,1			
40	5,61	3,1			
80	9,03	4,0			
120	12,70	5,3			
200	16,58	5,1			

Mit zunehmender Peptisatorkonzentration nimmt der Wert von k zu und der von c ab, der letztere konvergiert gegen Null. Demzufolge verschwindet der Wendepunkt bei größeren Peptisatorkonzentrationen, und die Gl. [1] geht in die einfache Gleichung erster Ordnung über.

Einen ganz ähnlichen Einfluß hat auch die Temperaturerhöhung. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Wert von k unter gleichen Bedingungen stark zu, und der Wert von c nimmt ab, bei höheren Temperaturen verläuft die Peptisation entsprechend einer monoton ansteigenden Kurve.

Um die Verhältnisse zu vergleichen, werden die k- und c-Werte für die verschiedenen Peptisatorkonzentrationen und Temperaturen in der Tabelle 3 zusammengestellt.

In den zugehörigen Abb. 11—14 sind auf der Abszissenachse die Werte der Temperatur und auf der Ordinate diejenigen der k-Konstante aufgetragen.

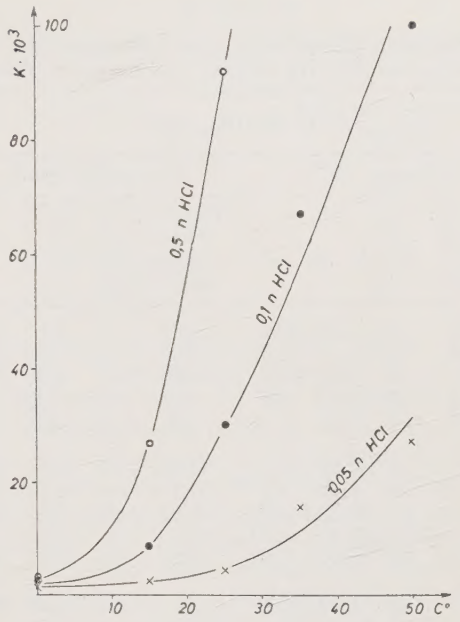


Abb. 11. Die k, T-Kurven des $Fe(OH)_3$-Gels, peptisiert mit HCl

Tabelle 2

Die Peptisation von $Al(OH)_3$-Gel mit $AlCl_3$ von 0,05 n Konzentration

$t - t_o$ Min.	x	$k \cdot 10^3$	$t - t_o$ Min.	x	$k \cdot 10^3$
	$T = 0°$ C $c = 37{,}3$ $x_\infty = 4{,}17$			$T = 35°$ C $c = 0$ $x_\infty = 10{,}5$	
0	1,02	—	0	1,13	—
50	1,09	1,3	25	3,51	1,6
100	1,24	1,1	50	5,82	2,3
150	1,36	1,2	100	8,77	2,0
200	1,84	1,2	150	9,99	2,0
250	2,33	1,0	250	10,40	2,3
300	2,99	1,0	300	10,48	2,2
	$T = 15°$ C $c = 26{,}8$ $x_\infty = 6{,}78$			$T = 50°$ C $c = 0$ $x_\infty = 12{,}36$	
0	1,39	—	0	1,58	—
50	1,41	1,2	25	7,62	2,4
100	2,12	1,6	50	10,25	3,0
150	2,64	1,6	100	12,10	2,7
200	3,77	1,1	150	12,35	2,9
250	4,93	1,2	250	12,30	2,7
300	5,35	1,4			
	$T = 25°$ C $c = 22{,}1$ $x_\infty = 8{,}42$				
0	1,17	—			
50	2,20	1,8			
100	4,00	1,6			
150	6,77	1,6			
200	7,29	1,5			
250	7,93	1,7			
300	8,04	1,6			

Tabelle 3

Die Geschwindigkeitskonstanten der Peptisation von $Fe(OH)_3$- und $Al(OH)_3$-Gel bei verschiedenen Temperaturen

1. $Fe(OH)_3$-Gel

Peptisator: HCl				Peptisator: $FeCl_3$			
Konz. d. Peptisators Mol/l	TC°	$k \cdot 10^3$	c	Konz. d. Peptisators Mol/l	TC°	$k \cdot 10^3$	c
0,05	0	1,24	30,6	0,05	0	1,13	45,3
0,05	15	2,39	19,3	0,05	15	1,49	25,3
0,05	25	4,55	11,3	0,05	25	1,86	15,3
0,05	35	15,60	8,6	0,05	35	3,06	9,8
0,05	50	27,58	1,2	0,05	50	4,61	5,1
0,1	0	2,29	21,6	0,1	0	1,42	26,3
0,1	15	8,42	8,7	0,1	15	2,74	16,0
0,1	25	30,28	1,25	0,1	25	4,98	10,3
0,1	35	67,20	1,01	0,1	35	6,77	8,9
0,1	50	99,75	0,97	0,1	50	9,47	5,9
0,5	0	3,38	10,1	0,5	0	1,91	19,2
0,5	15	27,12	2,4	0,5	15	6,87	9,0
0,5	25	91,99	0,83	0,5	25	16,74	3,1
0,5	35	147	0	0,5	35	26,90	0
0,5	50	284	0	0,5	50	41,50	0

2. $Al(OH)_3$-Gel

Peptisator: HCl				Peptisator: $AlCl_3$			
0,1	0	2,88	16,5	0,5	0	2,05	21,7
0,1	15	7,43	7,7	0,5	15	3,31	18,3
0,1	25	17,7	3,1	0,5	25	7,04	12,4
0,1	35	31,8	0	0,5	35	15,2	0
0,1	50	46,8	0	0,5	50	29,7	0

Es ist insbesondere aus den Abbildungen zu ersehen, daß die k-Konstante mit zunehmender Temperatur entsprechend einer Kurve exponentiellen Charakters steil zunimmt und bei demselben Gel sowohl von der Art, wie von der Konzentration des Peptisators abhängt. Die Werte der k-Konstante sind bei der Dissolutionspeptisation mit HCl sowohl bei $Fe(OH)_3$-, wie bei $Al(OH)_3$-Gel größer als bei der Adsorptionspeptisation mit $FeCl_3$ bzw. $AlCl_3$. Dagegen ist die c-Konstante bei der Dissolutionspeptisation kleiner als bei der Adsorptionspeptisation. Dementsprechend verschwindet der Wendepunkt bei der Dissolutionspeptisation bei kleinerer Temperatur als bei der Adsorptionspeptisation.

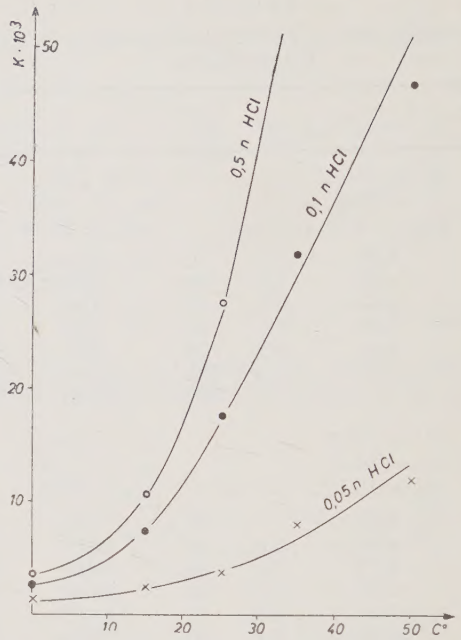


Abb. 13. Die k, T-Kurven des $Al(OH)_3$-Gels, peptisiert mit HCl

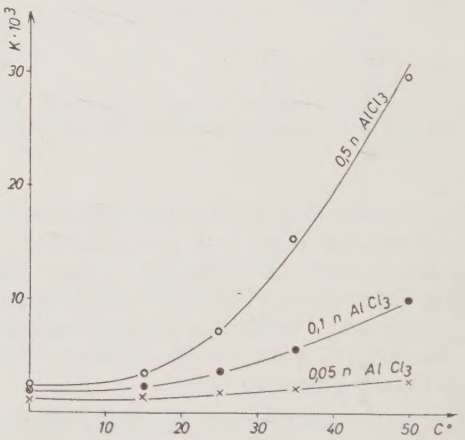


Abb. 14. Die k, T-Kurven des $Al(OH)_3$-Gels, peptisiert mit $AlCl_3$

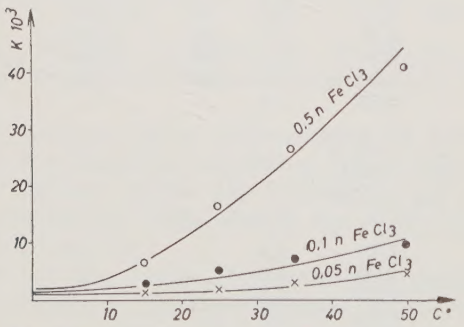


Abb. 12. Die k, T-Kurven des $Fe(OH)_3$-Gels, peptisiert mit $FeCl_3$

Wird anstatt der Beziehung $k = f(T)$, die von $\log k = f(1/T)$ geprüft, werden also die $\log k$-Werte gegenüber $1/T$ aufgetragen, so findet man, daß sich die Temperaturabhängigkeit der Peptisationsgeschwindigkeit mit der Arrheniusschen

Gleichung $\log k = \alpha/T + \beta$ beschreiben läßt. Die log k-Werte liegen nämlich — wie dies die Abb. 15 und 16 zeigen — befriedigenderweise auf einer Geraden.

Auf Grund dieses Zusammenhanges ergab sich eine Möglichkeit, die Aktivierungswärme der Peptisation zu berechnen. Einige Ergebnisse dieser Berechnungen werden in der Tab. 4 zusammengestellt. Es ist zu ersehen, daß die Aktivierungswärmen der Adsorptionspeptisation kleiner sind als diejenigen der Chemosorptionspeptisation.

Mit den angeführten Versuchsergebnissen dürfte gezeigt worden sein, daß die Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Peptisationsgeschwindigkeit ein gangbarer Weg zu weiteren Erkenntnissen über Peptisationsvorgänge ist. Die Temperaturkurven ergeben eine Möglichkeit, auf die Wirksamkeit der verschiedenen Peptisatoren und auf die Peptisierbarkeit der verschiedenen Gele, sowie auf den Einfluß der Quellung Schlußfolgerungen zu ziehen. Die letztere Möglichkeit kommt besonders deutlich zum Ausdruck, wenn man die in der vorliegenden Arbeit angeführten, mit lyophilen Gelen erhaltenen Ergebnisse mit denen mit hydrophoben Fe_2O_3-Gelen erhaltenen vergleicht. Während bei den hydrophoben Fe_2O_3-Gelen — wie dies in früheren Arbeiten gezeigt wurde — die Peptisation infolge der auftretenden mechanischen Koagulation entsprechend einer Maximumkurve verläuft, ergibt der zeitliche Verlauf der Peptisation der hydrophilen Gele bei jeder Temperatur eine ansteigende, zu einem Grenzwert konvergierende Kurve.

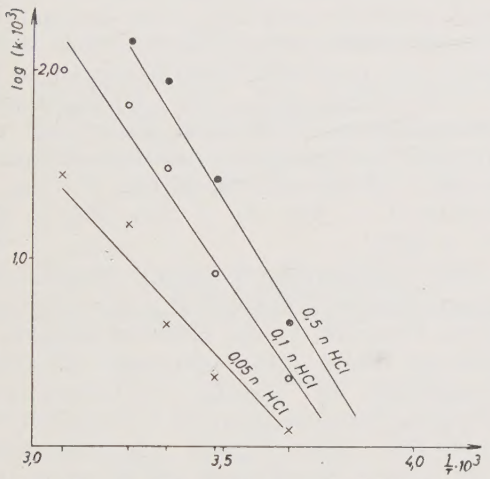


Abb. 15. Die log k, $1/T$-Kurven des $Fe(OH)_3$-Gels. Peptisator: HCl

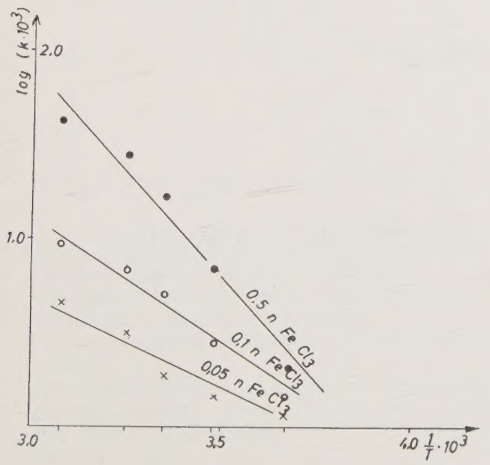


Abb. 16. Die log k, $1/T$-Kurven des $Fe(OH)_3$-Gels. Peptisator: $FeCl_3$

Tabelle 4

Die Aktivierungswärme der Peptisation von $Fe(OH)_3$-Gel

Peptisator	Aktivierungswärme Kcal/Mol
0,05 n HCl	10,2
0,1 n HCl	13,3
0,5 n HCl	15,3
0,05 n $FeCl_3$	4,6
0,1 n $FeCl_3$	6,4
0,5 n $FeCl_3$	11,0

Zusammenfassung

1. Es wird die Peptisationsgeschwindigkeit von $Fe(OH)_3$-, $Al(OH)_3$-, $Cr(OH)_3$- und Berlinerblau-Gelen bei verschiedenen Temperaturen (0°, 15°, 25°, 35° und 50° C) gemessen. Als Peptisatoren wurden HCl-, $FeCl_3$-, $AlCl_3$-, NaOH- und $K_2C_2O_4$-Lösungen angewandt.

2. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen wird gezeigt, daß die Peptisation in der Zeit im allgemeinen entsprechend einer S-förmigen Kurve verläuft und quantitativ durch die Gleichung

$$-\frac{d\,(x_\infty - x)}{dt} = (k + k'\,x)\,(x_\infty - x)$$

dargestellt werden kann.

3. Die Peptisationsgeschwindigkeit nimmt sowohl mit der Zunahme der Peptisatorkonzentration, wie mit der Temperatur zu. Zugleich verschiebt sich der Wendepunkt nach kleineren t-Werten, um schließlich vollkommen zu verschwinden. Im letzteren Falle vereinfacht sich die obere Gleichung zu der der monomolekularen Reaktionen:

$$-\frac{d\,(x_\infty - x)}{dt} = k\,(x_\infty - x).$$

4. Es wird gezeigt, daß für die Temperaturabhängigkeit der k-Konstante die Arrheniussche Glei-

chung gültig ist. Es wird auf Grund dieses Zusammenhanges die Aktivierungswärme der Peptisation ausgerechnet. Die Größenordnung der Aktivierungswärme ist 10 kcal pro Mol.

5. Es wird auf die charakteristischen Unterschiede zwischen den hydrophoben und hydrophilen Gelen bezüglich der Kinetik der Peptisation hingewiesen.

Literatur

1) II. Mitteilung vgl. A. Buzágh und F. Han, Kolloid-Z. 78, 284 (1937).
2) Ostwald, Wo. und H. Schmidt, Kolloid-Z. 43, 276 (1927).
3) Lisieczki, J., Roczniki Chem. 12, 816 (1932).
4) Buzágh, A., Kolloid-Z. 44, 156 (1928).

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Über Cytochrom c-Modelle (1)

Von W. Lautsch, H. Gnichtel, J. Gnichtel und E. Höfling

Mit 15 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Januar 1955)

Im folgenden berichten wir (2) über unsere bisherigen Untersuchungen über Cytochrom-Modelle, deren Synthese, sowie deren optische und katalytische Eigenschaften; Auszüge dieser Arbeiten wurden bereits in zusammenfassenden Abhandlungen (3, 4) mitgeteilt.

Durch Polykondensation der N-Carboxyanhydride des DL-, D- und L-Phenylalanins bzw. des DL-Phenylalanins mit dem DL-Glutaminsäure-γ-methylester im wechselnden Molverhältnis in Gegenwart des Cytoporphyrintetramethylesters (2,4 —α,α'-Dicysteinylmesoporphyrin-IX-tetramethylester) als Initiator erhält man die in Wasser *un*löslichen Cytoporphyrin-poly-DL- bzw. D- oder L-Phenylalanine bzw. die in Gestalt ihrer Na-Salze wasserlöslichen Cytoporphyrin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäuren) (Abb. 1.)

I. Absorptionsspektren

Die Bandenmaxima der Absorptionsspektren der prosthetischen Gruppe (Cytoporphyrintetramethylester), des Cytoporphyrin-poly-DL-Phenylalanins und der Cytoporphyrin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäuren) stimmen unter sich und mit dem Porphyrin *c* des Cytochroms *c* überein (Absorptionsmaxima in nm in Pyridin I = 502, II = 535, III = 570, IV = 625).

Die Einführung komplex gebundenen Eisens zwecks Umwandlung der prosthetischen Gruppen in die Hämine erfolgte in üblicher Weise (mit Ferroacetat-Kochsalz-Essigsäure) in Lösung (Cytoporphyrin-poly-DL-Phenylalanin bzw. Cytoporphyrin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure)) oder durch Suspension in Eisessig bzw. verdünnter Essigsäure (Cytoporphyrin-

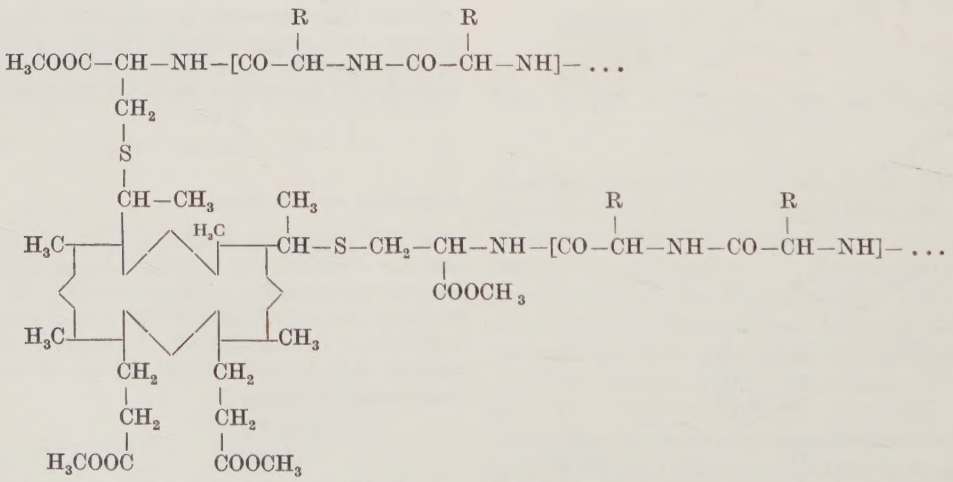


Abb. 1. Cytophorphyrin-poly-DL- bzw. D- oder L-Phenylalanin (R = — CH_2 — C_6H_5) bzw. Cytoporphyrin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure-γ-methylester) (R = — CH_2 — C_6H_5 bzw. — CH_2 — CH_2 — $COOCH_3$)

poly-D- und L-Phenylalanin, sowie Cytoporphyrin - Poly - DL - (phenylalaninglutaminsäuren). Die Absorptions- bzw. Reflexionsspektren der so gewonnenen Präparate, und zwar der Ferri-Form, zeigt Abb. 2, die der Ferro-Form Abb. 3.

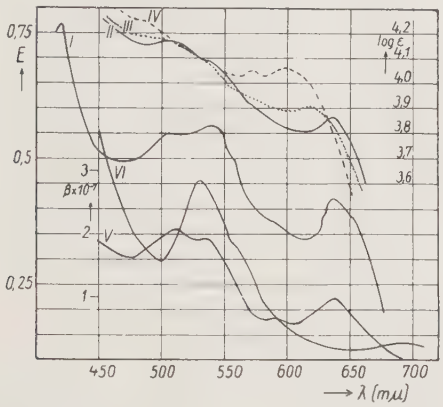


Abb. 2. Reflexions- bzw. Absorptionsspektren der Ferriformen von:

I Reflexionsspektrum des Cytohämin-poly-DL-Phenylalanins (Trockenpräparat)
Absorptionsspektren der Poly-DL-(phenylalaninglutaminsauren-Natriumsalze) unter Zusatz von Histidin (Molverhältnis Fe : Histidin 1:100)
II $p_H = 4{,}5$
III $p_H = 7{,}0$
IV $p_H = 13{,}0$
V Absorptionsspektra von Eisen (III)-Cytochrom *c* bei $p_H = -0{,}3$ (nach Theorell, Form I)
VI Absorptionsspektrum des Eisen (III)-Cytochrom *c* ($p_H = 7{,}0$)

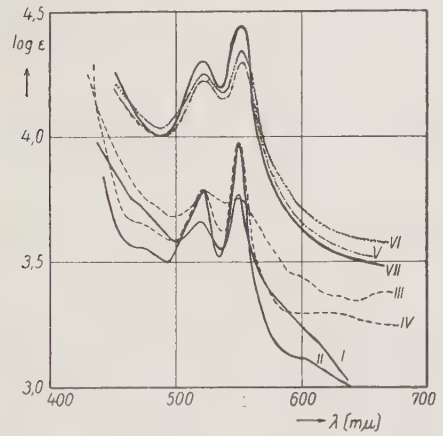


Abb. 3. Absorptionsspektren der Ferroformen:

I Cytohämintetramethylester in Pyridin
II Cytohämintetramethylester-Hämochromogen
III Cytohämin-poly-DL-phenylalanin
IV Cytohämin-Hämochromogen-poly-DL-Phenylalanin
Absorptionsspektren der Poly-DL-(phenylalaninglutaminsäuren) unter Zusatz von Histidin (Fe : His = 1 : 100 Mol)
V bei $p_H = 4{,}5$
VI bei $p_H = 7{,}0$
VII bei $p_H = 13{,}0$

Man entnimmt Abb. 2, daß die Bandenmaxima des Reflexionsspektrums von Cytohämin-poly-DL-Phenylalanin, sowie die der Cytohämin - Poly - (phenylalanin - glutaminsäuren) bei p_H 4,5 übereinstimmen mit den Bandenmaxima des Eisen (III)-Cytochroms bei $p_H = -0{,}3$, dagegen weicht das Spektrum der physiologisch wirksamen Form des Cytochroms *c* ($p_H = 7$, Form III nach Theorell) stark ab, was verständlich ist, da das Cytochrom *c* nur in stark saurer Lösung eine Häminverbindung liefert. Das Absorptionsspektrum der Cytohämin - Poly - DL - (phenylalanin - glutaminsäuren) ist p_H-abhängig (vgl. II, III und IV), nur das in schwach saurer Lösung ($p_H = 4{,}5$) erhältliche Absorptionsspektrum (II) stimmt nach Lage der Bandenmaxima mit der Form I des Cytochroms *C* (V), dem Cytohämin-poly-DL-phenylalanin (I) und dem Cytohämin (VI) überein, da im sauren Medium die Carboxylgruppe der Glutaminsäure-Einheiten nicht dissoziiert.

Man entnimmt den Absorptionsspektren der Ferro-Formen (Abb. 3), daß die Bandenmaxima übereinstimmen, d. h. daß die Präparate in pyridinischer Lösung entweder ganz — wie beim Cytohämintetramethylester (vgl. Kurven I und II) — oder teilweise (vgl. Kurven III und IV) als Hämochromogene vorliegen, woraus zu schließen ist, daß die prosthetische Gruppe, monomolekular dispers gelöst, mehr zur zweiwertigen, an der Polyphenylalanin-Kette haftend mehr zur dreiwertigen Stufe tendiert.

Damit stimmt auch die p_H-Abhängigkeit überein (vgl. V und VI): Extinktionserniedrigung im sauren Medium.

II. Herstellung der Präparate

Über die von uns hergestellten Cytochrom-Modelle (M_1 — M_7), über ihren Eisengehalt, über den (aus dem Fe-Gehalt der Präparate berechneten) Durchschnittspolymerisationsgrad der wasserlöslichen Modelle M_4 — M_7, sowie über die Löslichkeit der Präparate unterrichtet Tab. 1.

Die Cytohämin-poly-Phenylalanine (M_1—M_3) wurden durch Polykondensation der N-Carboxyanhydride des DL-, D- und L-Phenylalanins in pyridinischer Lösung in Gegenwart des Cytoporphyrintetramethylesters als Initiator (Molverhältnis Cytoporphyrinester : Carboxyanhydrid = 1 : 200) hergestellt. Die pyridinunlöslichen, aktiven Formen scheiden sich während der Polykondensation aus. In bereits besprochener Weise wurde in die prosthetische Gruppe Eisen durch Behandlung mit Ferroacetat-Kochsalz durch Lösen

Tabelle 1

Modelle	Bezeichnung	Fe-Gehalt %	Durchschnittspolymerisationsgrad	Löslichkeit
Cytohämin-poly-DL-Phenylalanin	M_1	0,115	—	löslich in Pyridin u. Eisessig; unlöslich in Wasser
Cytohämin-poly-D-Phenylalanin	M_2	0,126	—	unlöslich in Pyridin
Cytohämin-poly-L-Phenylalanin	M_3	0,084	—	unlöslich in Wasser
Cytohämin-Poly-DL-Glutaminsäure	M_4	0,246	130	als freie Säure und Na-Salz leicht löslich in Wasser
Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 1:4)	M_5	0,416	76	als Na-Salz leicht löslich in Wasser, freie Säure wenig löslich
Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 2:3)	M_6	0,052	600	als Na-Salz wasserlöslich, mit Ammoniumsulfat aussalzbar, als freie Säure wasserunlöslich
Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 3:2)	M_7	0,033	1000	

(DL-Form) oder durch Aufschlämmen (D- bzw. L-Form) in Eisessig komplex eingeführt. Die Cytohämin-poly-Phenylalanine wurden durch Zugabe von Äther, Filtration und anschließende Behandlung mit heißer 2 n Salzsäure bis zur negativen Rhodanid-Reaktion und Neutralwaschen bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion gewonnen. Alle 3 Präparate erhält man in etwa 90%iger Ausbeute (d. Th.).

Die Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure)-Präparate (M_4 — M_7) wurden durch Polykondensation der N-Carboxyanhydride des DL-Phenylalanins und des DL-Glutaminsäuremethylesters in Benzol in wechselndem Molverhältnis hergestellt (Cytoporphyrinester : DL-Phenylalanin-N-Carboxyanhydrid : DL-Glutaminsäure-γ-methylester-N-Carboxyanhydrid = 1 : 0 : 200 (Modell M_4); 1 : 40 : 160 (Modell M_5); 1 : 80 : 120 (Modell M_6); 1 : 120 : 80 (Modell M_7)).

Die Polykondensationsdauer hängt ab von dem Kondensationsverhältnis der Carboxyanhydride. Sie betrug 1 bis zu 3 Stunden und nimmt mit wachsendem Anteil an Glutaminsäure-N-Carboxyanhydrid zu. Offensichtlich reagiert das N-Carboxyanhydrid des Phenylalanins rascher als das des Glutaminsäure-γ-methylesters.

Der Polymerisationsgrad nimmt mit steigendem Phenylalanin-Anteil stark zu (vgl. Modelle M_5 — M_7). Der scheinbar zu hohe Polymerisationsgrad der Cytohämin-poly-glutaminsäure erklärt sich durch ungewöhnlich hohe Dialyse-Verluste an Niedermolekularen, durch hohen Eisengehalt ausgezeichnete Fraktionen bei der Reinigung des Präparates.

Zur Umwandlung in die Eisenkomplexsalze wurden zunächst die Estergruppen der Polypeptide in Natronlauge bzw. methylalkoholischer Natronlauge verseift. Mit steigendem Phenylalaningehalt stieg die Verseifungsdauer von etwa 45 Minuten auf 8 Stunden (M_6). Das dem Modell M_7 entsprechende Präparat ließ sich durch alkoholische Natronlauge in pyridinischer Lösung verseifen.

Zur Entfernung der Eisenionen fällt man die Komplexsalze M_6 und M_7 zuerst mit gesättigter Ammonsulfatlösung aus, dann aus alkalischer Lösung mit Salzsäure mehrfach um, bis zur negativen Rhodanidreaktion. Die Cytohämin-poly-Glutaminsäure (M_4) und die Cytohämin-poly-Phenylalanin-glutaminsäure (M_5) wurden ebenfalls mit Ammonsulfat gefällt und anschließend ihre angesäuerten wäßrigen Lösungen der Dialyse unterworfen. Hierbei waren jedoch hohe Substanzverluste unvermeidbar. So konnte das Präparat M_4 nur in 12 %iger Ausbeute gewonnen werden.

III. Katalytische Eigenschaften der Cytochrom-Modelle

Die katalytischen Eigenschaften der obengenannten Cytochrommodelle wurden auf die Beschleunigung der Sauerstoffübertragung bei der Dehydrierung von p-Phenylendiamin unter vergleichbaren Bedingungen untersucht und mit dem molekular dispers gelösten Cytohäminester bzw. mit dem Cytohämin verglichen.

a) Die Messung der katalytischen Wirksamkeit der wasserunlöslichen 3 Cytohämin-poly-Phenylalanin-Präparate (M_1 — M_3) erfolgte gegenüber 5/100 m p-Phenylendiamin durch Suspension in Phosphatpuffer bei 20,0° C, p_H 7,3 unter Zusatz von 0,1 cm³ Pyridin bzw. 0,2 cm³ Dioxan als Benetzungsmittel.

Abb. 4 zeigt das Ergebnis der oxydatischen Messungen in Gegenwart von Pyridin, Abb. 5 in Gegenwart von Dioxan.

Zwecks Vergleich der oxydatischen Wirksamkeit der monomolekular dispers gelösten Wirkungsgruppe (Cytohäminester) mit den Fermentmodellen M_1 — M_3 ist außer derselben Menge katalytisch wirksamen, komplexgebundenen Eisens (5γFe) — in Anbetracht der Tatsache, daß es sich im ersteren Falle um eine homogene, bei den Fermentmodellen dagegen um eine heterogene Katalyse handelt — den Adsorptionsverhältnissen Rechnung zu tragen: Zur Beurteilung der katalytischen Wirksamkeit des Cytohäminesters (II) wird man den Blindwert (I) und zum Vergleich mit den Fermentmodellen M_1 — M_3 die entsprechenden Blindwerte (IIIb, IVb und Vb in den Abb. 4 und 5) heranziehen müssen, d. h. Blindwerte, wie sie in Gegenwart

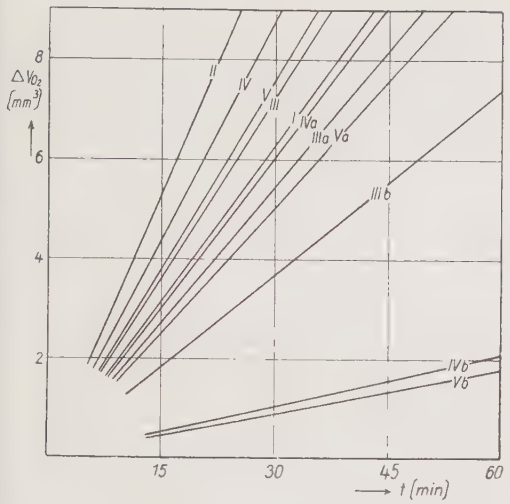


Abb. 4. Dehydrierung von 27 mg p-Phenylendiamin (5/100 m) in 5 cm³ Phosphatpuffer $p_H = 7{,}3 + 0{,}1$ cm³ Pyridin, 20,0° C.

I Blindwert
II Cytohäminester (5 γ Fe)
III 4,4 mg Cytohämin-poly-DL-Phenylalanin (5 γ Fe) (M_1)
IIIa Cytohäminester (5 γ Fe) + 4,4 mg Poly-DL-Phenylalanin
IIIb 4,4 mg Poly-DL-Phenylalanin
IV 4,0 mg Cytohämin-poly-D-Phenylalanin (5 γ Fe) (M_2)
IVa Cytohäminester (5 γ Fe) + 4,0 mg Poly-D-Phenylalanin
IVb 4 mg Poly-D-Phenylalanin
V 6,0 mg Cytohämin-poly-L-Phenylalanin (5 γ Fe) (M_3)
Va Cytohäminester (5 γ Fe) + 6 mg Poly-L-Phenylalanin
Vb 6 mg Poly-L-Phenylalanin

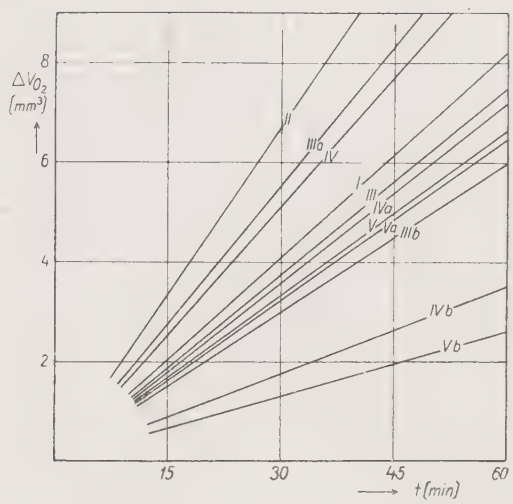


Abb. 5. Dehydrierung von 27 mg p-Phenylendiamin (5/100 m) in 5 cm³ Phosphatpuffer $p_H = 7{,}3 + 0{,}2$ cm³ Dioxan; 20,0° C.

I Blindwert
II Cytohäminester (5 γ Fe)
III 4,4 mg Cytohämin-poly-Phenylalanin (5 γ Fe) (M_1)
IIIa Cytohäminester (5 γ Fe) + 4,4 mg Poly-DL-Phenylalanin
IIIb 4,4 mg Poly-DL-Phenylalanin
IV 4,0 mg Cytohämin-poly-D-Phenylalanin (5 γ Fe) (M_2)
IVa Cytohäminester (5 γ Fe) + 4,0 mg Poly-D-Phenylalanin
IVb 4 mg Poly-D-Phenylalanin
V 6,0 mg Cytohämin-poly-L-Phenylalanin (5 γ Fe) (M_3)
Va Cytohäminester (5 γ Fe) + 6 mg Poly-L-Phenylalanin
Vb 6 mg Poly-L-Phenylalanin

der gewichtsidentischen Menge an nicht substituierten Polyphenylalaninen gefunden werden. Die sich so ergebenden Differenzbeträge stellen die „katalytische Wirkung" der Fermentmodelle dar (vgl. Tab. 2).

Als Ergebnis dieser Messungen kann festgehalten werden, daß von den Ferment-

Tabelle 2

Kurve	Modell	$\frac{\Delta VO_2}{\Delta t}$ mm³h⁻¹ Pyridin	Dioxan	Katalyt. Wirkung mm³h⁻¹ Pyridin	Dioxan
I	(Blindwert) 5/100 m p-Phenylendiamin	12,5	8.2	—	—
II	+ Cytohäminester (5 γ Fe)	21,3	13,4	+ 8,8	+ 5,2
III	+ 4,4 mg Cytohämin-poly-DL-Phenylalanin (5 γ Fe)	14,4	7,5	+ 7,0	+ 1,5
IIIa	+ 4,4, mg Poly-DL-Phenylalanin + Cytohäminester (5 γ Fe)	10,9	11,1	+ 3,5	+ 5,1
IIIb	+ 4,4 mg Poly-DL-Phenylalanin	7,4	6,0	— 5,1	— 2,2
IV	+ Cytohämin-poly-D-Phenylalanin 4,0 mg (5 γ Fe)	17,6	10,3	+ 15,5	+ 6,8
IVa	+ 4,0 mg Poly-D-Phenylalanin + Cytohäminester (5 γ Fe)	12,1	7,2	+ 10,0	+ 3,7
IVb	+ 4 mg Poly-DL-Phenylalanin	2,1	3,5	— 10,4	— 4,7
V	+ 6 mg Cytohämin-poly-L-Phenylalanin (5 γ Fe)	15,1	6,6	+ 13,3	+ 4,0
Va	+ 6 mg Poly-L-Phenylalanin + Cytohäminester (5 γ Fe)	10,1	6,5	+ 8,6	+ 3,9
Vb	+ 6 mg Poly-L-Phenylalanin	1,8	2,6	— 10,7	— 5,6

modellen mit Pyridin als Benetzungsmittel die DL-Form (M_1) — unter Berücksichtigung einer mindestens 10%igen Fehlergrenze bei den ungelösten Präparaten — die gleiche katalytische Wirksamkeit entfaltet wie der monomolekular dispers gelöste Cytohäminester. Dagegen sind die D-Form (M_2) und L-Form (M_3) etwa doppelt so wirksam. Das Ergebnis steht im Zusammenhang mit der starken Hemmung der Katalyse der durch hohes Adsorptionsvermögen ausgezeichneten, wasserunlöslichen, unsubstituierten Polypeptide, insbesondere der optischen Antipoden, wie man Tab. 2 bzw. Abb. 4 (IIb, IVb und Vb) entnimmt. Sie wird durch das zugesetzte Benetzungsmittel stark beeinflußt, wie ein Vergleich der Meßwerte für Pyridin und Dioxan ergibt.

Die Abhängigkeit der Hemmung von der Menge an zugesetztem Polypeptid wurde am Beispiel des D-Antipoden genauer untersucht (Abb. 6).

Es ergab sich, daß bereits 4 mg zugesetztes Poly-D-Phenylalanin optimale Hemmung bewirkte, was bedeutet, daß die oxydatische Vermessung der Fermentmodelle mit derjenigen (kleinsten) Peptidmenge durchgeführt wurde, die die maximale Hemmung verursachte (vgl. Kurve IVb in Abb. 4 und Tab. 2 mit

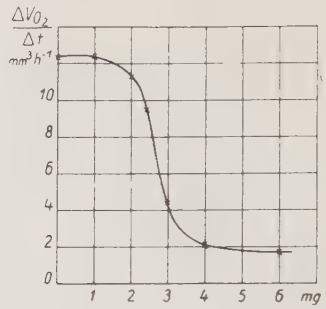


Abb. 6. Dehydrierung von p-Phenylendiamin in Gegenwart von Poly-D-Phenylalanin und 0,1 cm³ Pyridin; 20,0° C; 5 cm³ Phosphatpuffer $p_H = 7{,}3$.

Abb. 6). Diese Ergebnisse machen die abweichenden Befunde mit Dioxan als Benetzungsmittel verständlich. Die substratverdrängenden Eigenschaften von Pyridin, Pyrrol und ihren Derivaten durch Besetzung der Oberfläche des Katalysators ist sowohl von der katalytischen Hydrierung (5) wie auch den Vorgängen an der Tropfelektrode (6) her bekannt.

b) Das Ergebnis der Messung der katalytischen Wirksamkeit der in Wasser als Na-Salze löslichen Cytochrom-Modelle, der Cytohämin - poly - DL - Glutaminsäure bzw. der Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäuren) (Modelle M_4 — M_7), welche in dem gleichen Oxydasetest (5/100 m p-Phenylendiamin

Tabelle 3

Kurve	Modell	$\frac{\Delta V_{o2}}{\Delta t}$ mm³h⁻¹ ohne Zusatz von Pyridin	$\frac{\Delta V_{o2}}{\Delta t}$ mm³h⁻¹ + 0,1 cm³ Pyridin	Katalyt. Wirkung mm³h⁻¹ ohne Zusatz von Pyridin	Katalyt. Wirkung mm³h⁻¹ + 0,1 cm³ Pyridin
I	Blindwert 5/100 m p-Phenylendiamin	6,0	8,6	—	—
II	+ Cytohämin (5 γ Fe)	11,8	14,2	+ 5,8	+ 5,6
III	+ 2,03 mg Cytohämin-poly-DL- Glutaminsäure (5 γ Fe) (M_4)	39,0	42,2	+ 33,7	+ 35,9
IIIa	+ 1,06 mg Poly-DL-Glutaminsäure + Cytohämin (5 γ Fe)	10,3	12,5	+ 5,0	+ 6,2
IIIb	+ 1,96 mg Poly-DL-Glutaminsäure	5,3	6,3	— 0,7	— 2,3
IV	+ 1,2 mg Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverh. 1:4 (5 γ Fe) (M_5)	18,2	21,0	+ 13,9	+ 15,8
IVa	+ 1,13 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverh. 1:4 + Cytohämin (5 γ Fe)	8,2	9,5	+ 3,9	+ 4,3
IVb	+ 1,13 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverh. 1:4	4,3	5,2	— 1,7	— 3,4
V	+ 9,59 mg Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverh. 2:3 (5 γ Fe) (M_6)	10,8	11,7	+ 7,0	+ 6,7
Va	+ 8,52 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverh. 2:3 + Cytohämin (5 γ Fe)	7,9	9,1	+ 4,1	+ 4,1
Vb	+ 8,52 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverh. 2:3	3,8	5,0	— 2,2	— 3,6
VI	+ 15,3 mg Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverh. 3:2 (5 γ Fe) (M_7)	8,4	9,2	+ 4,8	+ 4,6
VIa	+ 15,2 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverh. 2:3 + Cytohämin (5 γ Fe)	7,7	8,8	+ 4,1	+ 4,2
VIb	+ 15,2 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverh. 3:2	3,6	4,6	— 2,4	— 4,0

p_H = 7,3, Temperatur 20,0° C, Gesamtvolumen jedoch 6,3 cm³ mit (0,1 cm³) und ohne Pyridin-Zusatz) geprüft wurden, beinhalten Abb. 7 und 8, sowie Tab. 3.

Wir fanden, daß die Cytohämin-poly-DL-Glutaminsäure eine etwa 6 × größere katalytische Wirksamkeit besitzt als die Wirkungsgruppe (Cytohämin), und daß durch Einbau von Phenylalanin-Einheiten in die Poly-glutaminsäure-Kette die oxydatischen Eigenschaften mit steigendem Phenylalanin-Anteil stark vermindert werden: die Cytohämin-poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure), Molverh. 1:4, Modell M_5), ist nur noch $2^1/_2$ × so wirksam wie das Cytohämin, bei der Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure), Molverh. 2:3, Modell M_6, ist die katalytische Wirkung beinahe auf den Wert des Cytohämins abgesunken und sie hat beim Modell M_7 (Molverh. 3:2) den Wert des Cytohämins bereits unterschritten.

Man entnimmt ferner den Abb. 7 und 8, sowie der Tab. 3, daß die unsubstituierten Polypeptide keinen (Polyglutaminsäure, IVb) oder nur einen geringen, allerdings mit steigendem Phenylalanin-Anteil sich erhöhenden (Poly - phenylalanin - gluta -

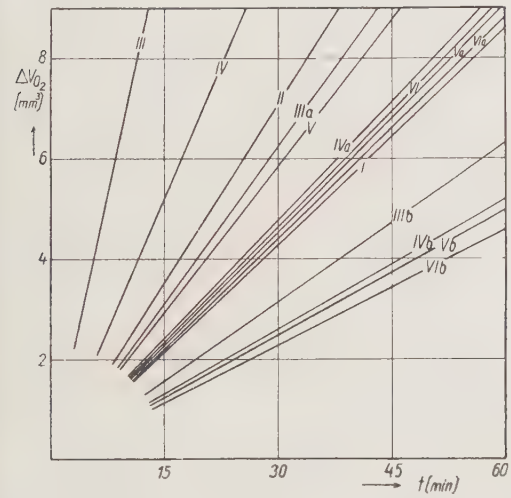


Abb. 7. Dehydrierung von 5/100 m p-Phenylendiamin (27 mg) durch Cytohämin-poly-DL-Glutaminsäure (M_4) bzw. Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäuren) (M_5 — M_7) in Phosphatpuffer (p_H = 7,3) + 0,1 cm³ Pyridin, 20,0° C.

I Blindwert
II Cytohämin
III 2,03 mg Cytohämin-poly-DL-Glutaminsäure (5 γ Fe) (M_4)
IIIa 1,96 mg Poly-DL-Glutaminsäure + Cytohämin (5 γ Fe)
IIIb 1,96 mg Poly-DL-Glutaminsäure
IV 1,2 mg Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure), Molverhältnis 1:4 (5 γ Fe) (Modell M_5)
IVa 1,13 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverhältnis 1:4 + Cytohämin (5 γ Fe)
IVb 1,13 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverhältnis 1:4
V 9,59 mg Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverhältnis 2:3 (5 γ Fe) (Modell M_6)
Va 8,52 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverhältnis 2:3 + Cytohämin (5 γ Fe)
Vb 8,52 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverhältnis 2:3
VI 15,3 mg Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverhältnis 3:2 (5 γ Fe) (Modell M_7)
VIa 15,2 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverhältnis 3:2 + Cytohämin (5 γ Fe)
VIb 15,2 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) Molverhältnis 3:2

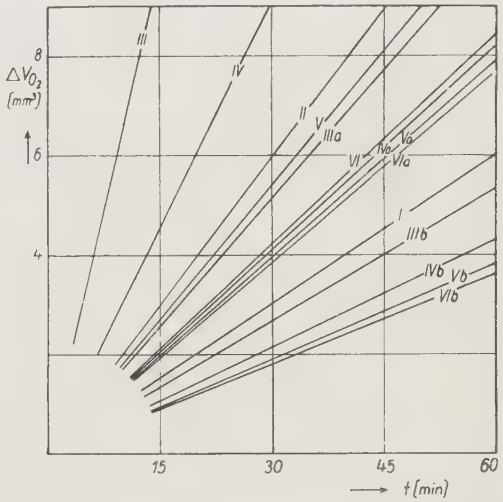


Abb. 8. Dehydrierung von 5/100 m p-Phenylendiamin (27 mg) durch Cytohämin-poly-DL-Glutaminsäure (M_4) bezw. Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäuren) (M_5 — M_7) in Phosphatpuffer (p_H = 7,3, 20,0° C)

I Blindwert
II Cytohämin
III 2,03 mg Cytohämin-poly-DL-Glutaminsäure (5 γ Fe) (M_4)
IIIa 1,96 mg Poly-DL-Glutaminsäure + Cytohämin (5 γ Fe)
IIIb 1,96 mg Poly-DL-Glutaminsäure
IV 1,2 mg Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure), Molverhältnis 1:4) (5 γ Fe) (M_5)
IVa 1,13 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 1:4) + Cytohämin (5 γ Fe)
IVb 1,13 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 1:4)
V 9,59 mg Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 2:3) (5 γ Fe) (Modell M_6)
Va 8,52 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 2:3) + Cytohämin (5 γ Fe)
Vb 8,52 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 2:3)
VI 15,3 mg Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 3:2) (5 γ Fe) (Modell M_7)
VIa 15,2 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 3:2) + Cytohämin (5 γ Fe)
VIb 15,2 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 3:2)

minsäuren Vb — VIb) hemmenden Einfluß zeigen.

Zu diesem Ergebnis führt auch der Vergleich zwischen der Dehydrierungsgeschwindigkeit bzw. der katalytischen Wirkung des Cytohämins und der gewichtsentsprechenden Mischung aus Cytohämin + unsubstituiertem Polypeptid. Erst bei der Cytohämin - Poly - (phenylalanin - glutaminsäure) (Molverh. 3:2) macht sich ein stark hemmender Einfluß des Peptids auf die Wirkungsgruppe bemerkbar (VIa).

Die Ergebnisse der in Abwesenheit von Pyridin beobachteten Dehydrierungsgeschwindigkeiten (Abb. 8) und der sich daraus errechnenden Werte für die katalytischen Wirkungen entsprechen den in Gegenwart von Pyridin (Abb. 7) erhaltenen Meßwerten: Die nur geringe Erhöhung der Dehydrierungsgeschwindigkeiten im homogenen System steht im Einklang mit dem starken Einfluß auf die heterogene Katalyse bei den Polyphenylalanin-Präparaten. Der beobachtete Effekt beruht auf der Verdrängung des Substrats von der Oberfläche des Katalysators.

An übersättigten, wässerigen Lösungen der Na-Salze der Cytohämin-Poly-(phenylalanin-glutaminsäuren) mit den Molverhältnissen 2:3 und 3:2 in Phosphatpuffer ($p_H = 7{,}3$) beobachteten wir — an der fortschreitenden Trübung der zunächst klaren Lösungen erkennbar — Alterungserscheinungen, die mit einer Änderung der katalytischen Wirkung verbunden waren. Man entnimmt aus Abb. 9, daß die Dehydrierungsgeschwindigkeit durch Stehenlassen der wäßrigen Lösungen der Fermentmodelle M_6 und M_7 vom Tage ihrer Herstellung (vgl. V und VI in Abb. 7 und Tab. 3) laufend zunimmt und nach ungefähr 1 Monat einen Endwert erreicht hat, welcher etwa einem Vierfachen der Anfangsgeschwindigkeit entspricht. Der Vorgang ist reversibel: Ausfällung der Präparate durch Säurezusatz und Wiederauflösen liefert den ursprünglichen Wert für die Dehydrierungsgeschwindigkeit. Offensichtlich bewirken die hydrophoben Phenylalanin-Reste Aggregationserscheinungen, die zum Aufbau von micellaren Strukturen führen, in welchen sich die aromatischen Kerne der Phenylalanineinheiten im Micell-Innern zusammenfinden, während die hydrophilen Carboxylgruppen nach außen, d. h. der wäßrigen Sphäre zugewandt sind. Die Micellen sind demnach in ihrem Innern hydrophob, nach außen hin hydrophil. Wir vermuten, daß der Anstieg der katalytischen Wirkung auf der Zunahme der Hydrophilie beruht.

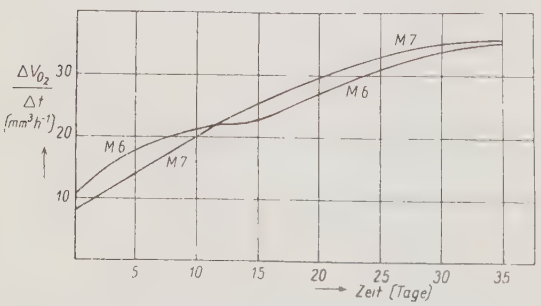


Abb. 9. Zeitabhängigkeit der Dehydrierungsgeschwindigkeiten der Poly-(phenylalanin-glutaminsäuren)-Na-Salze (Modelle M_6 und M_7), Phosphatpuffer $p_H = 7{,}3$)

Die beobachteten Aggregationserscheinungen ähneln den Denaturierungsphänomenen an natürlichem Cytochrom *c*, welches durch langes Stehenlassen an der Luft (7), Erhitzen (8), Zusatz von Dodecylsulfat (9) oder Alkoholzusatz (10) ausgelöst werden und — wie bei unseren Modellen M_6 und M_7 — von einer Autoxydierbarkeit des Cytochroms begleitet sind.

Unsere Ergebnisse an den wasserlöslichen Cytochrom-Modellen lassen sich, wie folgt, zusammenfassen (Abb. 10):

1. Durch peptidartige Bindung der Wirkungsgruppe an die Polyglutaminsäure wird die oxydatisch-katalytische Wirkung der prosthetischen Gruppe etwa versechsfacht.

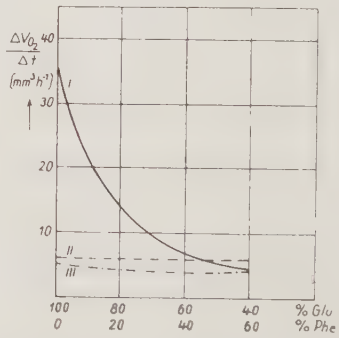


Abb. 10. Abhängigkeit der katalytischen Wirkung und der absoluten Dehydrierungsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung der Polypeptidkette
———— (Kurve 1) Katalytische Wirkung der Fermentmodelle (III, IIIb) (IV, IVb) (V, Vb) (VI, VIb)
- - - (Kurve 2) Absolute Dehydrierungsgeschwindigkeit des Cytohämins (II und I)
. . . (Kurve 3) Absolute Dehydrierungsgeschwindigkeit der prosthetischen Gruppe in den gewichtsidentischen Mischungen mit dem unsubstituierten Polypeptid (IIIa und b, IVa und b, Va und b, VIa und b).

2. Durch Einbau von Phenylalanineinheiten in die Polypeptid-Kette der Glutaminsäure wird mit steigendem Phenylalanin-Anteil die oxydatisch-katalytische Wirkung der prosthetischen Gruppe erniedrigt (Kurve 1 in Abb. 10) und erreicht in der Poly-(phenylalanin-glutaminsäure) mit dem Molverhältnis 3:2 Werte, die unterhalb derjenigen der prosthetischen Gruppe liegen (Schnittpunkt der Kurven 1 + 2 in Abb. 10 bei etwa 45—50 % Phenylalanin-Anteil). Das bedeutet, daß das Autoxydationsvermögen mit steigendem Phenylalanin-Gehalt abnimmt oder daß die Präparate cytochrom-ähnlicher werden. Dies beruht fraglos auf der Abnahme der Hydrophilie des Moleküls, denn der als transition state anzunehmende Komplex aus Fermentmodell und Substrat (Modell-p-Phenylendiamin) wird sich desto leichter bilden, je hydrophiler das Fermentmodell ist. Möglicherweise spielt auch der nucleophile Charakter des Benzolringes der aromatischen Aminosäuren eine Rolle und bildet eine Parallele zur Hämochromogen-Bildung durch tertiäre Basen und insbesondere zur inneren Hämochromogen-Bildung der Histidinreste im Cytochrom *c*, welche von H. Theorell (11) aufgrund spektrometrischer Messungen, sowie aufgrund von Untersuchungen über das Säure- und Basen-Bindungsvermögen vorausgesagt und neuerdings von H. Tuppy (12) durch Aufklärung der Sequenz der Aminosäuren im Bereich der prosthetischen Gruppe aufgefunden wurde (Abb. 11).

3. Der Polymerisationsgrad der Polypeptid-Kette übt keinen entscheidenden Einfluß aus (Vgl. Kurven 1 u. 2 in Abb. 10 mit Tab. 1).

4. Wäßrige Lösungen der Na-Salze der Cytohämin-Poly-(phenylalanin-glutaminsäuren) mit dem Molverhältnis 2:3 bzw. 3:2 zeigen mit einer Erhöhung der katalytischen Wirksamkeit d. h. Zunahme der Autoxydierbarkeit verbundene Alterungserscheinungen, welche den Denaturierungserscheinungen des natürlichen Cytochrom *c* sehr ähnlich sind.

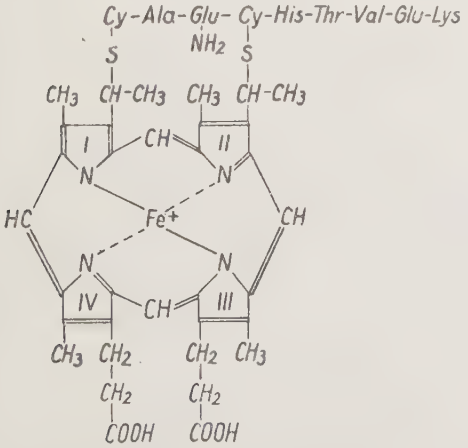


Abb. 11. Sequenz der Aminosäuren im Cytochrom *c* nach H. Tuppy und G. Bodo (auch die isomere Struktur mit der basischen Peptidseitenkette am Pyrrolring 1 wird diskutiert)

IV. Versuche zum Aufbau von Cytochrom/Cytochromoxydase-Systemen

Unsere Versuche, eine dem natürlichen Cytochrom - Oxydase / Cytochrom - System entsprechende Anordnung Substrat (p - Phenylendiamin) ⟶ Cytochrom-Modell (Cytohämin-poly-DL-, D- und L - Phenylalanin) ⟶ Oxydase (Hämin IX) ⟶ O_2 aufzubauen, erschienen angesichts der autoxydierbaren Eigenschaften unserer Cytochrom-Modelle von vornherein als wenig erfolgversprechend. Wir haben dennoch die Dehydrierungsgeschwindigkeit des p-Phenylendiamins in Gegenwart der Systeme Cytohämin-poly-DL, D- und L-Phenylalanin/Hämin untersucht.

Für die DL-Form (Abb. 12 I) beobachtet man bis zum Molverhältnis Cytohämineisen/Hämineisen = 4:1 mit wachsendem Häminzusatz einen steilen Anstieg der $\frac{\Delta V_{O_2}}{\Delta t}$ = Werte, was zunächst auf eine Übertragungsreaktion hinzudeuten schien.

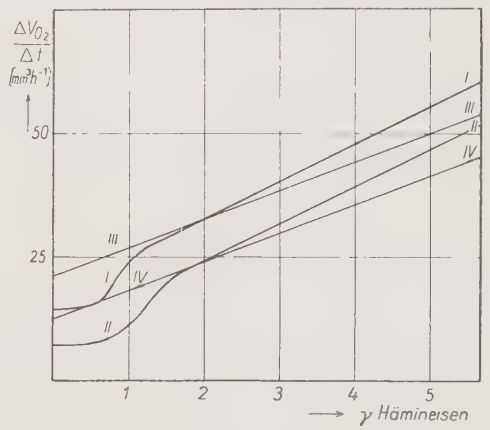


Abb. 12. Dehydrierung von p-Phenylendiamin (in 5 cm³ Phosphatpuffer p_H = 7,3 + 0,1 cm³ Pyridin, 20,0° C)
I 4,4 mg Cytohämin-poly-DL-Phenylalanin (5 γ Fe) + Hämin
II 4,4 mg Poly-DL-Phenylalanin + Hämin
III Cytohäminester (5 γ Fe) + Hämin
IV Hämin

Bei höherem Zusatz von Hämin beobachtet man aber einen linearen Verlauf. Der anfänglich steile Anstieg erklärt sich aus der starken Hemmung der Sauerstoffübertragung bei kleinen Häminzugaben durch Absorptionserscheinungen am Polypeptid, was durch einen analogen Kurvenverlauf, den der gewichtsidentische Zusatz von unsubstituiertem Poly-DL-Phenylalanin (Kurve II) liefert, erhärtet wird.

Die Systeme Cytohämin-poly-DL-Phenylalanin/Hämin IX verhalten sich wie die Mischung Cytohäminester/Hämin, wenn den Adsorptionsverhältnissen im ersteren Falle Rechnung getragen wird: Die Differenzen der $\frac{\Delta V_{O_2}}{\Delta t}$ = Werte: Cytohämin-poly-DL-Phenylalanin + Hämin − (Hämin + Poly-DL-Phenylalanin) bzw. Cytohäminester-Hämin liefern die Dehydrierungsgeschwindigkeiten des Cytohämin-poly-DL-Phenylalanins und des Cytohämins (Vgl. Kurve I in Tab. 4 mit III in Tab. 2 und Kurve IV in Tab. 4 mit II in Tab. 2).

Zu ähnlichen Ergebnissen sind wir bei der Prüfung der Systeme Cytohämin-poly-D- bzw. L-Phenylalanin/Hämin gelangt (Abb. 13). Die Differenzen der Dehydrierungsgeschwindigkeiten der Cytohämin-poly-D-(I) und L-(III)-Phenylalanine + Hämin − (Hämin + Poly-D-(II) bzw. L-(IV)-Phenylalanin) stehen wiederum mit den gefundenen Werten für die katalytische Wirkung der entsprechenden Fermentmodelle in guter Übereinstimmung (Vgl. II in Tab. 4 mit IV in Tab. 2 und III in Tab. 4 mit V in Tab. 2).

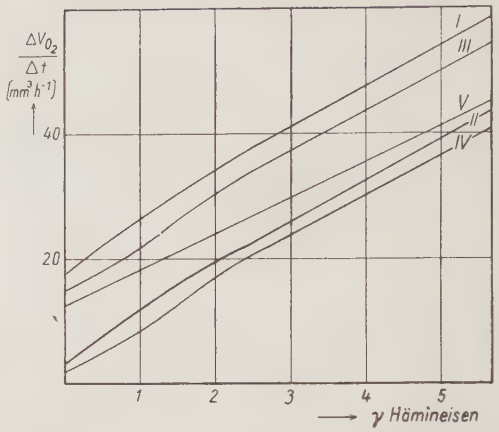


Abb. 13. Dehydrierung von p-Phenylendiamin (in 5 cm³ Phosphatpuffer p_H = 7,3 + 0,1 cm³ Pyridin, 20,0° C)
I 4 mg Cytohämin-poly-D-Phenylalanin (5 γ Fe) + Hämin
II 4 mg Poly-D-Phenylalanin + Hämin
III 6 mg Cytohämin-poly-L-Phenylalanin (5 γ Fe) + Hämin
IV 6 mg Poly-L-Phenylalanin + Hämin
V Hämin

Mit dem Aufbau und der Untersuchung von Oxydase/Cytochrom-Systemen unter Verwendung der wasserlöslichen Cytochrom-Modelle M_4 — M_7 sind wir z. Zt. beschäftigt.

V. Polarographische Untersuchung der Cytochrom-Modelle

Hämin und Hämin-Proteide (Hämoglobin, Peroxydase, Katalase, Cytochrom *c*) katalysieren nach R. Brdicka und C. Tropp (13), B. Swedin (14) die irreversible H_2O_2-Stufe, d. h. die kathodische

Tabelle 4

	γ-Hämineisen	0	0,625	1,25	2,5	5,0	Mittel
I	Cytohämin-poly-D, L-Phen.ala 4,4 mg = 5 γ Fe	14,4	15,7	26,4	35,6	54,8	
	4,4 mg Poly-D.L-Phen.ala.	7,4	7,3	15,6	28,6	45,4	
	Differenz	7,0	8,4	10,8	7,0	9,4	8,5 ± 0,7
II	Cytohämin-poly-D-Phen.ala. 4,0 mg = 5 γ Fe	17,6	23,0	27,9	37,7	54,0	
	4,0 mg Poly-D-Phen.ala	2,1	8,4	14,7	22,5	39,1	
	Differenz	15,5	14,6	13,2	15,2	14,9	14,7 ± 0,4
III	Cytohämin-poly-L-Phen.ala. 6,0 mg 5 γ Fe	15,1	18,8	23,9	34,1	50,0	
	6,0 mg Poly-L-Phen.ala.	1,8	6,4	10,3	20,7	(32,9)	
	Differenz	13,3	12,4	13,6	13,4	(17,1)	13,2 ± 0,2
IV	Cytohäminester 5 γ Fe	21,3	—	27,2	36,0	49,6	
	—	12,5	16,1	19,7	26,8	41,1	
	Differenz	8,8	—	7,5	9,2	8,5	8,5 ± 0,4

Dehydrierungsgeschwindigkeiten der Systeme Cytohämin-poly-D und L-Phenylalanin/Hämin IX (Substrat 28 mg p-Phenylendiamin in 5 cm³ Phosphatpuffer p_H = 7,3 + 0,1 cm³ Pyridin, 20,0° C).

Reduktion des Wasserstoffperoxyds: $H_2O_2 + 2\,H^+ + 2e \longrightarrow 2\,H_2O$. Der katalytische Effekt ist proportional der Konzentration an komplexgebundenem Eisen. Auftragung der Konzentration gegen den Grenzstrom der katalytischen Welle liefert Kurvenzüge, welche Langmuirschen Adsorptionsisothermen ähneln. Als Maß für die katalytische Wirksamkeit wurde „die eben noch nachweisbare" Menge der Hämin-verbindung, bei der eine bestimmte, sehr geringe Stärke des katalytischen Grenzstromes erhalten wird, angenommen.

Bei der polarographischen Untersuchung unserer Cytochrom-Modelle und deren prosthetischer Gruppe in Bezug auf die Reduktion des Wasserstoffperoxyds (in 0,1 n NaOH) erhält man — im Gegensatz zu geringeren p_H Werten, wo zwar die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante um ein Vielfaches größer ist — gut reproduzierbare Werte für den Grenzstrom i_K der katalytischen Welle, der als Maß für die katalytische Wirksamkeit angesehen werden kann (vgl. die katalytischen Stufen der prosthetischen Gruppe (II) und des Cytochrom-Modells M_4 (I) für je 0,5 γ Fe/ccm in Abb. 14). i_K hängt von der Konzentration der Wirkungsgruppe (ausgedrückt in γ Fe/pro cm³ Lösung) gemäß einer der Langmuirschen Adsorptionsisotherme analogen Beziehung ab:

$$i_K = \frac{a \cdot c}{1 + \beta \cdot c} \qquad [1]$$

c = Konz γ Fe/cm³ $\quad a, \beta$ = Konstanten

Aus Abb. 15 entnimmt man, daß die gewonnenen Meßpunkte in befriedigender Weise auf den gemäß Gleichung [1] berechneten Kurvenzügen liegen.

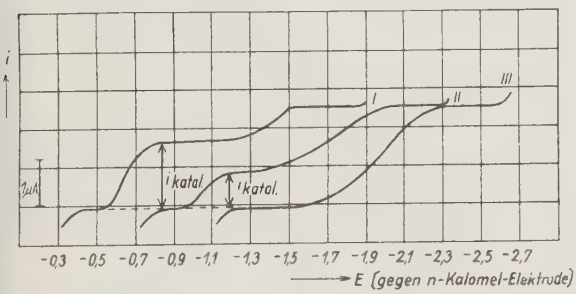


Abb. 14. Irreversible (Reduktions-) Stufen des H_2O_2 (in 0,1 n NaOH, luftgesättigt, 1/30 Galvanometerempfindlichkeit)
I Cytohämin-poly-Glutaminsäure (Modell M_4) (0,5 γ Fe/cm³)
II Cytohämin (0,5 γ Fe/cm³)
III Ohne Zusatz
Die Kurven II und III sind um 2 bzw. 4 Spannungsmarken (je 0,2 Volt) gegenüber Kurve I verschoben.

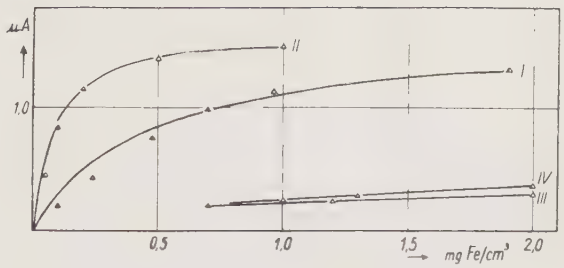


Abb. 15 Abhängigkeit des Grenzstroms i_K der katalytischen Welle von der Konzentration (— berechnete Kurven, Δ Meßpunkte)
I Cytohämin
II Cytohämin-poly-Glutaminsäure (M_4)
III Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 1:4) (M_5)
IV Cytochrom c (Fe-Gehalt: 0,43%)

Von den an der Quecksilber-Tropfkathode sich abspielenden Vorgängen (15)

$$Fe^3{}_h{}^{(+)} + e \longrightarrow Fe^2{}_h{}^{(+)} \qquad Fe_h = \text{Hämin-Fe (I)}$$

$$O_2 + 2\,e + 2\,H^+ \longrightarrow H_2O_2 \text{ (II)}$$

$$Fe^2{}_h{}^{(+)} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^3{}_h{}^{(+)} + OH^- + OH \text{ (III)}$$

findet man für die langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Reaktion (III) die Geschwindigkeit

$$\frac{d}{dt}(Fe^3{}_h{}^{(+)}) = k \cdot (Fe^2{}_h{}^{(+)})\,(H_2O_2), \qquad [2]$$

aus der sich der katalytische Grenzstrom i_K

$$i_K = 2 \cdot 10^3 \cdot F \cdot q \cdot m \cdot \frac{d}{dt}(Fe^3{}_h{}^{(+)}) \qquad [3a]$$

$$i_K = 2 \cdot 10^3 \cdot F \cdot q \cdot m \cdot k\,(Fe^2{}_h{}^{(+)})\,(H_2O_2) \qquad [3b]$$

F = Faradaysche Zahl, q = Oberfläche des Quecksilbertropfens, m = Dicke der Diffusionsschicht, k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von Reaktion (III)

berechnen läßt. (Die in () stehenden Größen bedeuten die Konzentration an der Oberfläche).

Die Zusammenfassung aller Größen bis auf k und $Fe^2{}_h{}^{(+)}$ unter A liefert:

$$i_K = A \cdot k \cdot (Fe^2{}_h{}^{(+)}) \qquad [4]$$

Da die Oberflächenkonzentration $(Fe^2{}_h{}^{(+)})$ nach der Langmuirschen Adsorptionsisotherme von der Konzentration c des komplexgebundenen Eisens in Lösung abhängt,

$$(Fe^2{}_h{}^{(+)}) = \frac{w \cdot z \cdot c}{1 + w \cdot c} \qquad [5]$$

(z = Mol/Fläche b. maximaler Beladung, w = Adsorptionskoeffizient),

erhält man:

$$i_K = A \cdot k \cdot \frac{w \cdot z \cdot c}{1 + w \cdot c} \qquad [6]$$

Ein Vergleich von Gleichung [1] mit Gleichung [6] ergibt:

$$\alpha = A \cdot k \cdot w \cdot z$$
$$\beta = w$$
$$i_\infty = A \cdot k \cdot z$$

Danach stellt der empirische Faktor β den Adsorptionskoeffizienten dar, α die katalytische Wirksamkeit.

Zum Vergleich der katalytischen Wirksamkeit ist i_∞ am besten geeignet, da in dieser die Größe w ausgeschaltet ist.

Zu einer Beurteilung der Wirksamkeit sind diese Größen ohne weiteres jedoch nicht geeignet, da sie den unbekannten Faktor z enthalten. Dessen Einfluß läßt sich jedoch folgendermaßen abschätzen:

z ist bei ebener Spreitung dem Flächenbedarf f eines einzelnen Katalysatormoleküls umgekehrt proportional

$$(f \sim M)$$

(M = Molgewicht bzw. Gew. des statistischen Elements),

bei Kugel- oder Würfelgestalt des adsorbierten Katalysatormoleküls

$$(f \sim M^{2/3})$$

unter Annahme von

$$f \sim M^{0,8},$$

eines Mittelwertes, welcher dem tatsächlichen Verhalten am ehesten Rechnung tragen dürfte, erhält man durch Ersatz von z in der obengenannten Gleichung

$$i_\infty = A \cdot k \cdot z,$$
$$i_\infty = B \cdot k \cdot M^{-0,8}.$$

Aus dem Quotienten

$$\frac{i_{\infty FM}}{i_{\infty P}} = \frac{k_{FM}}{k_P}\left[\frac{M_{FM}}{M_P}\right]^{-0,8}$$

($i_{\infty FM}$ bzw. $i_{\infty P} = i_\infty$ — Wert der Fermentmodelle bzw. der prosthetischen Gruppe)

erhält man, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die prosthetische Gruppe (Cytohämin) = 1 setzt,

$$k_{FM} = \frac{i_{\infty FM}}{i_{\infty P}}\left[\frac{M_{FM}}{M_P}\right]^{0,8},$$

aus welcher sich bei Einsetzung der Zahlenwerte für die i_∞—Werte (Tab. 5) bzw. der Molgewichte (Tab. 1) die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion (III) abschätzen lassen (Tab. 6).

Aus Tab. 5 (Spalte 4) und Abb. 15 entnimmt man, daß die Cytohämin-polyglutaminsäure (M_4) eine wesentlich größere katalytische Wirkung entfaltet als die prosthetische Gruppe (Cytohämin), daß die katalytische Wirksamkeit durch Einbau von Phenylalanin-Resten in die Polypeptid-Kette stark vermindert wird und bei der Cytohämin-poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) mit Molverhältnis 2:3 (M_6) bereits Null ist. Die katalytische Wirksamkeit des Modells M_5 (Molverhältnis 1:4) liegt sehr nahe bei derjenigen des Cytochroms c (Vgl. auch Kurven III und IV in Abb. 15). Die polarographische Untersuchung der katalytischen Wirksamkeit des Cytochrom-Modells bei der Reduktion des Wasserstoffperoxyds führt demnach zu ganz analogen Ergebnissen, wie sie bei den Oxydasetesten nach der Warburgschen manometrischen Methode bei der Sauerstoffübertragung auf p-Phenylendiamin erhalten wurden.

Es ist möglich, daß der hydrophile Charakter der Polypeptidkette in der Polyglutaminsäure eine wichtige Rolle spielt; denn es ist denkbar, daß das auch im vorliegenden Falle anzunehmende Zwischenprodukt der Katalyse (Cytochrom-Modell $Fe^{2(+)} \cdot H_2O_2$), welches im Falle des Methämoglobins von F. Haurowitz (16) isoliert wurde, sich desto leichter bildet, je hydrophiler der Katalysator ist. Zur Erklärung der Aktivitätserhöhung der prosthetischen Gruppe reicht jedoch unseres Erachtens diese Deutung nicht aus, vermutlich werden intra- oder inter-molekulare Energieleitungseffekte (17) zu berücksichtigen sein, mit derem Studium wir uns zur Zeit befassen.

Herrn Priv. Doz. Dr. W. Broser sind wir für seinen Rat bei der Interpretierung der polarographischen Meßergebnisse zu Dank verpflichtet.

Tabelle 5

Cytochrom-Modell	Konstitution	α	β	i_∞	k/k_P
—	Cytohämin	3,75	2,73	1,37	1
M_4	Cytohämin-poly-DL-Glutaminsäure	20,4	12,6	1,62	20
M_5	Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure (Molverh. 1:4)	0,62	1,62	0,38	3
M_6	wie vor (Molverh. 2:3)	0	0	0	0
—	Cytochrom c (Fe = 0,43%)	0,40	0,63	0,63	5,2

Die Arbeit wurde mit Mitteln des Marshall-Plans (ERP) und Spenden aus dem „Fonds Chemie" ausgeführt. Wir sprechen den zuständigen Stellen für die Gewährung der Beihilfen unseren verbindlichsten Dank aus.

VI. Präparativer Teil

1. *Cytohämintetramethylester und Cytohämin*

Der Cytohämintetramethylester (2,4 — α, α'-Di-L-Cysteinyl)mesoporphyrin-IX-tetramethylester) wurde nach der Vorschrift von K. Zeile (18) hergestellt. Das von uns erhaltene Präparat zeigte folgende Analyse-Daten:

C = 61,5% H = 6,05% N = 9,77% OCH_3 = 14,76%

ber. $C_{44}H_{56}N_6O_8S_2$ (860,6) C = 61,35%; H = 6,56%; N = 9,77%; OCH_3 = 14,42%

Optische Drehung des Tetramethylesters nach K. Zeile $[\alpha]\ \frac{17°}{\text{weißes Licht}} = +27°$

Der von uns verwendete Cytoporphyrinester zeigte folgende Drehung: $[\alpha] = +26{,}2°$/weißes Licht.

Die Überführung in Cytohäminester erfolgte mit Ferroacetat/Kochsalz in Eisessig in üblicher Weise. Das mit Petroläther ausgefällte Hämin wurde 2× aus Eisessig/Petroläther umgefällt. Ausbeute 85—88%.

$Fe_{ber.} = 5{,}88\%$ $Fe_{gef.} = 5{,}96\%$

Zur Darstellung des freien Cytohämins wurde der Cytoporphyrinester mit konzentrierter Salzsäure verseift (3 Tage unter Lichtausschluß) und zur Entfernung der Salzsäure 1 Woche im Vakuumexsikkator (über H_2SO_4 und Ätzkali) stehen gelassen. Die Einführung des Eisens erfolgte in Eisessig mit Ferroacetat/Kochsalz. Das mit Petroläther ausgefällte Hämin wurde 3× aus Eisessig/Petroläther umgefällt.

$Fe_{ber.} = 6{,}25\%$ $Fe_{gef.} = 6{,}44\%$.

2. *N-Carboxyanhydrid des DL-, D- und L-(β)-Phenylalanins*

Die Herstellung erfolgte nach der Phosgenmethode von F. Wessely (19) 5 g DL-Phenylalanin (hergestellt aus Hippursäure) (20), bzw. 5 g D- oder L-Phenylalanin (hergestellt nach Emil Fischer (21)) durch Racematspaltung des N-Formyl-DL-Phenylalanin-Brucinsalzes) wurden fein gepulvert und in 100 cm³ wasserfreiem Dioxan aufgeschlämmt. Phosgen wurde bei 30—40° C eingeleitet, bis vollständige Lösung eingetreten war. Überschüssiges Phosgen, sowie das Lösungsmittel wurden bei 30—40° C im Vakuum abgezogen und der Rückstand 2× mit wenig Dioxan aufgenommen und abgedampft. Umkristallisation erfolgte aus Benzol/Cyclohexan (2:1) DL-Form (glänzende Blättchen) F. P. 126°

D- bzw. L-Form (verfilzte Nadeln) F. P. 93°
D-Form $[\alpha]_D^{18°} = +109°$ (C = 2 Benzol)
L-Form: $[\alpha]_D^{18°} = -109°$ (C = 2 Benzol)

3. *DL-Glutaminsäure-γ-methylester-N-Carboxyanhydrid*

5 g DL-Glutaminsäure-γ-methylester (dargestellt nach Hanby, Waley und Watson) (22) wurden unter denselben Bedingungen, wie bei den Phenylalaninen beschrieben, in das N-Carboxyanhydrid übergeführt. Das rohe Anhydrid wurde aus absolutem Essigester umkristallisiert. F. P. = 72°.

4. *Herstellung der Cytohämin-poly-Phenylalanine* (Fermentmodelle $M_1 - M_3$).

a) Cytoporphyrin-poly-DL-, D- und L-Phenylalanin

20 mg Cytoporphyrintetramethylester und 1 g DL- bzw. D- oder L-Phenylalanin-N-Carboxyanhydrid wurden in 5 cm³ trocknem Pyridin gelöst und 2 Stunden auf 70° erhitzt. Nach kurzer Zeit trat Polykondensation unter heftiger CO_2-Entwicklung ein. Während die Poly-DL-Verbindung in Lösung bleibt, erstarrt diese bei der D- und L-Verbindung gelartig, da die optischen Antipoden pyridinunlöslich bzw. schwer löslich sind.

Die pyridinische Lösung bzw. das Pyridingel werden mit 100 cm³ Äther behandelt, wobei die Kondensationsprodukte abgeschieden werden. Man filtriert und wäscht mit Äther bis zum Verschwinden des Pyridingeruches. Das im Vakuum über P_2O_5 getrocknete Produkt bildet Schuppen.

Ausbeute 0,9 g.

b) Herstellung der Häminpräparate

Je 1 g der Cytoporphyrintetramethylester-poly-DL- bzw. D- und L- Phenylalanin werden in 25 cm³ Eisessig gelöst (DL) oder aufgeschlämmt (D- und L-), mit 0,1 g NaCl versetzt und eine heiße Lösung von Ferroacetat (aus 0,25 g Eisen in 25 cm³ Eisessig) hinzugegeben.

Nach kurzem Aufkochen läßt man 1 Stunde stehen. Zur Gewinnung der DL-Form wird mit 250 cm³ Äther versetzt und abfiltriert, die D- und L-Formen können, da unlöslich, durch Filtrieren abgetrennt werden. Die Filterrückstände werden mit heißer 2 n Salzsäure bis zur negativen Rhodanid-Reaktion und anschließend mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion gewaschen. Nach Trocknen (P_2O_5 Vakuum, unter Lichtabschluß) erhält man bräunlich-grau gefärbte Präparate in einer Ausbeute von 0,9 g, welche durch Zusatz von Pyridin blutrot werden (Hämochromogen-Bildung).

5. *Herstellung der Cytohämin-poly-DL-Glutaminsäure und der Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäuren)*

a) Cytoporphyrintetramethylester-poly-DL-Glutaminsäure-γ-methylester bzw. Cytoporphyrintetramethylester-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure-γ-methylester)

125 mg Cytoporphyrintetramethylester wurden mit 5 g DL-Glutaminsäure-γ-methylester-N-Carboxyanhydrid (Molverhältnis 1:200) bzw. mit 4 g DL-Glutaminsäure-γ-methylester-N-Carboxyanhydrid und 1,105 g DL-Phenylalanin-N-Carboxyanhydrid (Molverhältnis 1:160:40) bzw. mit 3,0 g DL-Glutaminsäure-γ-methylester-N-Carboxyanhydrid und 2,21 g DL-Phenylalanin-N-Carboxyanhydrid (Molverhältnis 1:120:80) bzw. mit 2,0 g DL-Glutaminsäure-γ-methylester-N-Carboxyanhydrid und 3,315 g DL-Phenylalanin-N-Carboxyanhydrid (Molverhältnis 1:80:120) in 200 cm³ absolutem (über Na getrocknetem) Benzol gelöst und 1—2 Stunden auf dem Wasserbad unter Lichtabschluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde zur Vervollständigung der Ausfällung der Polypeptide mit einem Überschuß an absolutem Äther versetzt, abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4,3—4,5 g.

b) Cytohämin-poly-DL-Glutaminsäure (Modell M_4) bzw. Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäuren) (Modelle M_5, M_6 und M_7)

Von den oben beschriebenen Polyestern wurde der Cytoporphyrintetramethylester-Poly-DL-(gluta-

minsäure - γ - methylester) sowie der Cytoporphyrintetramethylester - Poly - DL - (phenylalanin - glutaminsäure - γ - methylester) mit Molverhältnis 1:4 und 2:3 durch Suspension in 50 cm³ 1n NaOH bei 40° verseift. Zur Verseifung wurden 45 Minuten, 3 Stunden und 8 Stunden benötigt. Die alkalische Lösung der Na-Salze wurde mit 25 cm³ Eisessig und 0,5 g NaCl versetzt und anschließend eine Ferroacetat-Eisessiglösung (25 cm³ Eisessig und 0,5 g Eisenpulver) zugegeben. Nach kurzem Aufkochen ließ man 1 Stunde im Dunkeln stehen und fällte mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung aus. Zur Gewinnung der Modelle Cytohämin-poly-DL-Glutaminsäure (M_4) und Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 1:4, M_5) wurden die abgeschiedenen Salze abgetrennt, in Bicarbonat gelöst, die Lösung auf p_H = 3,5 angesäuert und zur Entfernung nichtkomplexgebundenen Eisens eine Woche gegen destilliertes Wasser (Cellophan-Membran) bis zum Verschwinden der Rhodanid-Reaktion dialysiert. Das Modell M_4 ist schwarz-braun gefärbt, Ausbeute 0,7 g, M_5 dunkelbraun, Ausbeute 1,4 g.

Zur Gewinnung des Modells M_6 wurde die Ammoniumsulfatfällung — da in Bicarbonatlösung unmöglich — in 0,6 n NaOH aufgelöst und anschließend mit der notwendigen Menge an etwa 20% Salzsäure gefällt. Die Auflösung in Natronlauge und Fällung in Salzsäure wurde etwa 8× (bis zum Verschwinden der Rhodanid-Reaktion) wiederholt. Nach dem Neutralwaschen und anschließendem Trocknen erhielt man das Modell M_6 mit hellbrauner Farbe in einer Ausbeute von 2,8 g.

Zur Gewinnung des Fermentmodells M_7 wurde der Cytoporphyrintetramethylester - Poly - DL - (phenyl - alanin - glutaminsäure - γ - methylester) (Molverhältnis 3:2) in Pyridin gelöst und durch Zusatz von 50 cm³ 1n methylalkoholischer Natronlauge 5 Stunden bei 40° verseift. Die Umwandlung in das Eisenkomplexsalz und weitere Aufarbeitung erfolgte wie beim Modell M_6. Das im trockenen Zustand hellgraue, mit einem Stich ins grünliche gefärbte Modell M_7 wurde in einer Ausbeute von 2,8 g erhalten.

6. *Gewinnung der unsubstituierten Peptide*

a) Polyphenylalanin

1 g des DL-, D- und L-Phenylalanin-N-Carboxyanhydrid werden in 5 cm³ Pyridin gelöst und auf 70° C 2 Stunden erhitzt. Die Lösung bzw. das Gel wurde mit 100 cm³ absolutem Äther versetzt, filtriert und mit Äther gewaschen. Ausbeute 90—95%.

b) Poly-DL-Glutaminsäure; Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure)

5 g (4 g; 3 g; 2 g) DL-Glutaminsäure-γ-methylester-N-Carboxyanhydrid (mit 1,1 g; 2,25 g; 3,3 g DL-Phenylalanin-N-Carboxyanhydrid für die Molverhältnisse 4:1, 3:2, 2:3) werden in 30 cm³ Benzol (H_2 O-Gehalt zur Herstellung der Poly-DL-Glutaminsäure = 4,00 mg, für Poly-DL-(phenylalanin-glu) für das Molverhältnis

1:4 = 6,84 mg
2:3 = 0,87 mg
3:2 = 0,52 mg)

durch 3stündiges Kochen polykondensiert. Die gebildeten Polypeptide werden anschließend mit Äther ausgefällt und nach dem Trocknen in je 50 cm³ 1n NaOH suspendiert und bei 50° verseift. Die Verseifungsdauer steigt mit wachsendem Phe.-Gehalt an, etwa von 1 auf 24 Stunden (bei Molverhältnis 2:3).

Die Poly-Glu erhält man durch Dialyse der auf etwa p_H = 3,5 angesäuerten wäßrigen Lösung gegen Wasser. Das Polypeptid wird durch anschließende Verdampfung seiner wäßrigen Lösung und Trocknung (80° C P_2O_5 Vakuum) erhalten.

Die Poly-DL-(Phe.-Glu) gewinnt man durch Ansäuern der Verseifungsansätze auf p_H 3—4. Die ausgefällten Präparate werden durch mehrfaches Umfällen (Lösen in Bicarbonat bzw. verdünnter Natronlauge und anschließendes Ansäuern) gereinigt und getrocknet.

7. *Bestimmung des Eisengehaltes*

Der Eisengehalt wurde kolorimetrisch mit $\alpha\alpha'$-Dipyridyl bestimmt (23). Die Einwaage richtet sich nach dem Fe-Gehalt der Modelle. Zweckmäßig verwendet man Einwaagen, die einer Eisenmenge von 0,3γ Fe/cm³ entsprechen. Die Fermentmodelle werden mit heißer H_2SO_4-Perhydrol zerstört. Zu der schwach sauren Lösung gibt man eine 0,5%ige Lösung von $\alpha\alpha'$-Dipyridyl, neutralisiert und reduziert mit $Na_2S_2O_4$. Nach halbstündigem Stehen bei 30° wurde der Eisengehalt mit Havemann-Colorimeter mit Grünfilter bestimmt.

Die gefundenen Eisenwerte sind in Tab. 1 eingetragen.

VII. Manometrische Messungen

Messung der Dehydrierungsgeschwindigkeit von p-Phenylendiamin mit der manometrischen Methode nach Warburg

Das als Substrat verwendete p-Phenylendiamin besitzt zwar eine gewisse Autoxydierbarkeit, ist aber (verglichen mit Cystein) verhältnismäßig unempfindlich gegenüber nichtkomplexgebundenem Eisen.

Die zur Prüfung der Fermentmodelle benutzte Eisenmenge (5 γ Fe) erhöht als Eisenion die Dehydrierungsgeschwindigkeit kaum. Aus diesem Grunde wurde von der Reinigung der Pufferlösung abgesehen.

Die Messungen wurden in Phosphatpuffer p_H = 7,3 bei 20° C durchgeführt.

Die jeweils frisch bereitete Substratlösung hatte folgende Zusammensetzung: 905,4 mg p-Phenylendiamin, 2 HCl + 2cm³ 5n NaOH + 98 cm³ Phosphatpuffer. 1/15 m p_H = 7,3.

Die Messung der Cytochrom-Modelle M_1 — M_3 erfolgte in 5 cm³ dieser Lösung. (Entsprechend einer Konzentration von 5/100 p-Phenylendiamin).

Zur Messung der Fermentmodelle M_4 — M_7 und der entsprechenden unsubstituierten Polypeptide verwendet man jeweils 4 cm³ einer Lösung von 1,132 g p-Phenylendiamin 2 HCl + 2,32 cm³ 5n NaOH + 97,68 cm³ Phosphatpuffer p_H = 7,3, füllt auf 6,2 cm³ mit — die entsprechende Menge an Fermentmodelle, Polypeptide etc. enthaltenden — Phosphatpuffer-Lösung auf. Bei Messungen unter Zusatz von Pyridin wurde 0,1 cm³ Pyridin hinzugefügt, so daß das gesamte Volumen 6,3 cm³ betrug.

Zur Messung wurden folgende Lösungen hergestellt:

Cytohämin: 4,005 mg Cytohämin + 10 cm³ Phosphatpuffer. Pro Meßgefäß 0,2 cm³ dieser Lösung (entsprechend 5 γ Fe).

Cytochrom-Modell M_4: 10,17 mg Cytohämin-poly-Glu + 10 cm³ Phosphatpuffer: pro Gefäß 2 cm³ dieser Lösung (5 γ Fe).

Cytochrom-Modell M_5: 6,005 mg Cytohämin-poly-(Phe.-Glu) (1 : 4) + 10 cm³ Phosphatpuffer, 2 cm³ pro Gefäß (5 γ Fe).

Cytochrom-Modell M_6: 47,95 mg Cytohämin-poly-(Phe.-Glu) (2:3) + 10 cm³ Phosphatpuffer: 2 cm³ pro Gefäß (5 γ Fe).

Cytochrom-Modell M_7: 76,5 mg Cytohämin-poly-(Phe.-Glu) (3:2) + 10 cm³ Lösung: Da dieses Modell jedoch in Puffer von p_H = 7,3 nicht löslich ist, wurde die gesamte Einwaage zunächst in 2 cm³ 0,1 n NaOH gelöst und dann mit Phosphatpuffer auf 10 cm³ aufgefüllt. Pro Gefäß 2 cm³ (5 γ Fe).

Poly-DL-Glutaminsäure: 9,82 Poly-DL-Glu + 10 cm³ Phosphatpuffer: 2 cm³ pro Gefäß (Diese Polypeptideinwaage entspricht der Peptidemenge im Cytochrom-Modell M_4).

Poly-DL-(Phe.-Glu) (1:4): 5,63 mg Polypeptid + 10 cm³ Puffer: 2 cm³ pro Gefäß (entsprechend der Polypeptidmenge im Cytochrom-Modell M_5).

Poly-Phe.-Glu (2:3): 47,6 mg Polypeptid + 10 cm³ Puffer: 2 cm³ pro Gefäß (entsprechend der Polypeptidmenge im Cytochrom-Modell M_6).

Poly-Phe.-Glu (3:2): 76,1 mg pro 10 cm³ Lösung. Da auch das unsubstituierte Polypeptid im Puffer von p_H = 7,3 nicht löslich ist, wurde das Polypeptid (wie das Cytochrom-Modell M_7) zunächst in 2 cm³ 0,1 n NaOH gelöst, und mit Phosphatpuffer auf 10 cm³ aufgefüllt. 2 cm³ pro Gefäß (entsprechend der Polypeptidmenge im Cytochrom-Modell M_7).

Bemerkung: Es wurden jeweils 3—5 Messungen von jeder Verbindung an verschiedenen Tagen durchgeführt, jeweils der Blindwert ermittelt zwecks Vergleich mit den anderen Meßreihen. Substratlösung und Lösungen der Fermentmodelle bzw. der Polypeptide wurden gemeinsam in das Meßgefäß eingefüllt, bis zur Temperaturkonstanz (etwa 20 Minuten) geschüttelt, bei O-Stellung des Manometers geschlossen und alle 15 Minuten über eine Dauer von $2^1/_2$ Std. abgelesen. Der Sauerstoffverbrauch V_{O2} reduziert auf 0,0° C und 760 Torr wurde nach der Warburgschen Formel (24) errechnet. Die Löslichkeit der Luft in der Flüssigkeit blieb unberücksichtigt.

VIII. Polarographische Messungen

Die zu untersuchenden Substanzen wurden in luftgesättigter ($C_{O2} \sim 10^{-3m}$) 0,1 · n-NaOH polarographiert. In diesem p_H-Bereich ließen sich zufriedenstellendere Resultate erzielen, als z. B. bei p_H 9, wo zwar k um ein Vielfaches größer ist, jedoch durch Störungen, die wohl auf Vergiftungserscheinungen beruhen, nur schwer reproduzierbare Resultate erhalten werden konnten. Die Aufnahmen wurden mit 1/30 der Galvanometerempfindlichkeit hergestellt, die Konzentrationsabhängigkeit durch Verdünnung und erneute Messung ermittelt. Die Messungen wurden mit einem Tintenschreiber (Firma Kuntze, Düsseldorf, Typ Pol I) ausgeführt.

Zusammenfassung:

Es wird die Synthese der wasserunlöslichen Cytoporphyrin-(hämin)-poly-D, L und DL-Phenylalanine sowie der (als Natriumsalze) wasserlöslichen Cytoporphyrin-(hämin)-poly-DL-Glutaminsäure bzw. -(phenylalanin)-glutaminsäuren) beschrieben, sowie über deren optische und katalytische Eigenschaften berichtet. Die beobachteten Effekte bei der katalytischen Beschleunigung der mit Hilfe der manometrischen Methode von Warburg untersuchten Dehydrierung von p-Phenylendiamin durch die genannten Fermentmodelle entsprechen denjenigen der polarographisch untersuchten Reduktion des Wasserstoffperoxyds an der Quecksilbertropfkathode. Zur Deutung der Aktivitätserhöhung der prosthetischen Gruppen in den Fermentmodellen werden inter- und intramolekulare Energieleitungseffekte diskutiert.

Literatur

1) 16. Mitteilung „Über Fermentmodelle" von W. Lautsch und Mitarbeitern; 15. Mitteilung, W. Broser und Ch. Bahr „Redoxvorgänge bei Cyclodextrin-Einschlußverbindungen", Z. Naturforschg. (im Druck).

2) Auszüge aus den Diplomarbeiten H. Gnichtel, Freie Universität Berlin (1954) und I. Gnichtel, geb. Zehmisch, Freie Universität Berlin (1954).

3) Lautsch, W., W. Broser, W. Biedermann und H. Gnichtel, Angew. Chem. **66**, 123 (1954).

4) Lautsch, W. und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **138**, 129 (1954).

5) Adkins, H., Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper-Chromium Oxide and Nickel Catalysts (Madison, Wisc. 1937).

6) Heyrovsky, J., F. Sorm und J. Foreit, Collect. czechoslov. chem. Commun. **12**, 11 (1947).

7) Keilin, D., Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B **122**, 303 (1937).

8) Keilin, D., Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B **104**, 235 (1929).

9) Keilin, D., E. F. Hartree, Nature (London) **145**, 939 (1940).

10) Paul, K. G., Acta Chemica Scand. **5**, 379 (1951).

11) Theorell, H. and Å. Åkeson, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1804, 1812, 1818, 1820 (1941).

12) Tuppy, H. und G. Bodo, Mh. Chem. **85**, 807, 1024, 1182, (1954).

13) Brdicka, R. und C. Tropp, Biochem. Z. **289**, 301 (1936).

14) Swedin, B., Acta. chem. scand. **1**, 500, (1947).

15) Brdicka, R. und K. Wiesner, Collect. czechoslov. chem. Commun. **12**, 39/63 (1947), zitiert nach M. v. Stackelberg, Polarographische Arbeitsmethoden, (Berlin 1950).

16) Haurowitz, F. H. Kittel, Chem. Ber. **66**, 1046 (1933).

17) Scent-Györgyi, A., Nature (London) **148**, 157 (1941); N. Riehl, N. W. Timofeeff-Rasovsky und K. G. Zimmer, Naturw. **29**, 625 (1941); T. Bücher und J. Kaspers, Naturwiss. **33**, 93 (1946); K. Wirtz und Mitarb., Z. Naturforschg. **2a**, 264, **2b**, 94 (1947), **3b**, 131 (1948); A. Gierer und K. Wirtz, J. chem. Physics **17**, 745 (1949).

18) Zeile, K., H. Meyer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 178 (1939/40).

19) Wessely, F. und M. John, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **170**, 38 (1927).

20) Org. Syntheses **14**, 82.

21) Fischer, W. und W. Schoeller, Liebigs Ann. Chem. **357**, 1 (1907).

22) Hanby, W. E., S. G. Waley, J. Watson, J. chem. Soc. (London) **632**, 3243 (1950).

23) Hill, R., Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B **107**, 205 (1930).

24) Warburg, O., und Mitarbeiter, Biochem. Z. **170**, 242, (1931).

Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster
(Direktor: Prof. Dr. H. Seifert)

Feinstrukturelle Überlegungen zu Adsorptionsvorgängen an Quarzgrenzflächen

Von H. Seifert, R. Buhl und K.-F. Seifert

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Februar 1955)

Über Vorgänge an Quarzoberflächen ist viel experimentiert und geschrieben worden. Zahlenmäßig stehen wohl Adsorptionsuntersuchungen an erster Stelle. Indes herrscht hier manche Unklarheit. Einmal hat man in der bisher üblichen Weise mit mehr oder weniger feinen Pulvern gearbeitet. Ferner hat man sich zur Deutung von Beobachtungen und quantitativen Meßergebnissen der allgemeinen thermodynamischen Begriffsbildungen und, sofern es molekularkinetische Überlegungen betraf, nur gröberer struktureller Begriffe bedient. Die feinere, kristallstrukturell bedingte Oberflächenstruktur hat man nicht zu Rate gezogen, auch den möglichen Einfluß ihrer Anisotropie völlig vernachlässigt. Diese Lücke auszufüllen, schien unbedingt erforderlich. In gewisser Weise ergänzen diese Betrachtungen die statistische Untersuchung P. Nigglis (1926).

I. Feinstruktur ausgewählter Grenzflächen

Wir haben zunächst die Oberflächenfeinstruktur einiger markanter Raumstellungen der Struktur des trigonal-trapezoedrischen Tiefquarzes (β) und deren Potentialfeld einer vergleichenden Betrachtung unterzogen. Es handelt sich im folgenden dabei stets um den Linksquarz (Raumgruppe D_3^4), der die Struktur mit den Rechts-Schraubenachsen in dem Gerüst verklammerter $[SiO_4]$-Tetraeder besitzt. Auch ist dabei, wie bei solchen Untersuchungen immer erforderlich, zunächst die ideale Struktur zugrunde gelegt. Abweichungen, wie Gitterfehler der verschiedensten Art, wären in ihrer Auswirkung erst anschließend zu diskutieren.

Abb. 1 zeigt eine Grenzfläche der Basis (0001). Diese Fläche kommt bekanntlich als Wachstumsfläche nicht vor, hat aber erklärlicherweise stets besonderes theoretisches Interesse gefunden. Die in der Abbildung benutzte Darstellung hat sich seit Jahren für viele Zwecke als recht fruchtbar erwiesen. Hier ist sie insofern etwas schematisch, als auf den homöopolaren Anteil

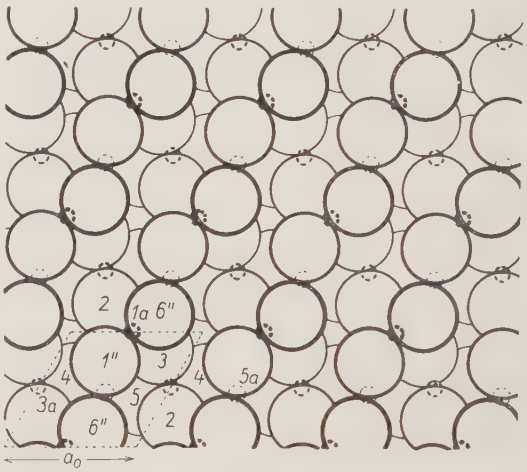


Abb. 1. Kugelpackungsdarstellung einer Basisgrenzfläche (0001) von Linksquarz
Die großen mit 1'', 6'', 2, 3, 4, 5 bezeichneten Kreise stellen Sauerstoffionen, die kleinen mit 1*a*'', 3*a*, 5*a* bezeichneten Siliciumionen dar, jeweils in dieser Reihenfolge zu tieferen, teilverdeckten Lagen hin
$a_0 = 4{,}90$ Å

der Si—O-Bindung keine Rücksicht genommen, vielmehr die Packung von Ionenkugeln üblicher empirischer Radiengröße in derjenigen Schichtdicke wiedergegeben ist, die alle noch nicht völlig abgesättigten Ionen enthält, d. i. also die alte Nigglische *A*-Schicht. Das schematische Bild des Massenebenensatzes und seiner Belastungsverhältnisse in Abb. 2a erläutert näher diese Schicht.

Es leuchtet ein, daß nach außen irgendwie unfertige $[SiO_4]$-Tetraeder nicht in Erscheinung treten dürfen. Würde die Basis als Wachstumsfläche auftreten, würde sie elektronegativ aufgeladen sein mit zwei Ladungseinheiten je Tetraeder. Denkt man sie sich als (ideale) Bruchfläche entstanden, könnten in statistischer Verteilung die Hälfte der obersten Sauerstoffionen im Entstehungsmoment fehlen*). Doch würde

*) Wir zählen gemäß der Zahl der bei der Herstellung einer derartigen Fläche „zerrissenen" Bindungen ab. Ein Si, das über drei Sauerstoffionen an der Unterlage haftet, wird zu drei Vierteln vorhanden sein, dagegen nur zur Hälfte, wenn nur zwei Sauerstoffionen seines Tetraeders der Unterlage angehören.

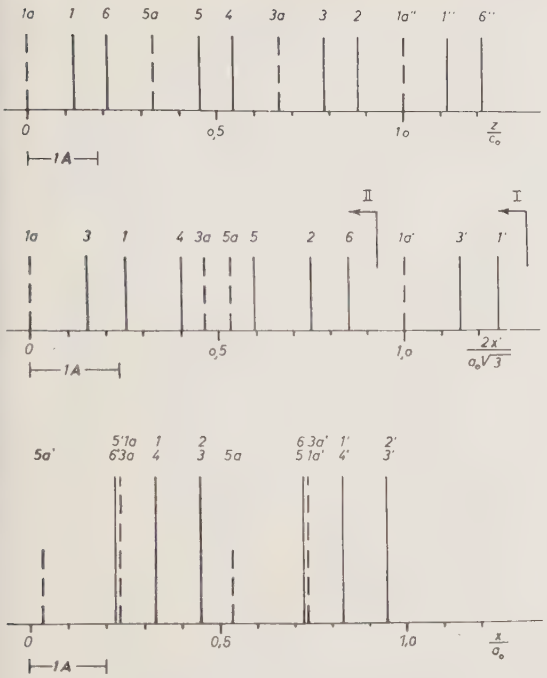


Abb. 2. Belegungsdichte von Massenebenensätzen:
a) Ebenenfolge der Basis (0001),
b) Ebenenfolge des 1. Prismas ($10\bar{1}0$),
c) Ebenenfolge des 2. Prismas ($11\bar{2}0$).

sie außerordentlich schnell an den nicht abgedeckten Si-Stellen durch adsorbierte Fremdteilchen besetzt sein. — In der Darstellung ist also der Fall gewählt, daß — was bei jeder Art der Herstellung einer solchen Fläche plausibler ist — nur Paare (O_2^{-2}) mit einer geringen Niveaudifferenz von 0,09 c_o = 0,49 Å $\approx$ 0,37 $r_{O^{-2}}$ außen liegen.

Das Bild ist wohl in mehr als einer Hinsicht etwas überraschend: Das erwartete, das Potentialfeld der Grenzfläche bestimmende markierte Auftreten trigonaler Anordnungen von O-Ionen ist zwar zu beobachten. In erster Näherung wird das Bild jedoch beherrscht von parallelen, leicht zickzackförmig verlaufenden, geringfügig auf- und absteigenden Ketten, zwischen denen schmale „Mulden" verlaufen. Ihre allgemeine Richtung ist die der a-Achsen (üblicher Aufstellung) [1120]**). Wäre ein anderes Niveau der O-Ionen außen gezeichnet, würde eine andere der drei a-Richtungen als bestimmende Kettenrichtung fungieren (mittels O_2 und O_3 von links oben nach rechts unten, bzw. mittels O_4 und O_5 quer rechts-links). Daraus ergibt sich folgende Feststellung. Eine Wirkung der senkrecht einstechenden dreizähligen Schraubenachsen (3_1 = [R]) macht sich im Bauplan dieser Grenzfläche in erster Näherung nicht bemerkbar. Sie tritt erst bei Berücksichtigung des feineren Tiefenaufbaues der gesamten Δ-Schicht in Erscheinung. — Dies ist z. B. bei den schon seit F. Leydolt (1855) bekannten Ätzfiguren am Makrokristall der Fall, die bei der Erkennung von Zwillingsverwachsungen des Tiefquarzes so gute Dienste leisten und die bei zwar trigonalem Umriß, jedoch windschiefer Stellung, durch Kombination verschiedener Trapezoeder als Ätzflächen rechts- bzw. linksgewundene Kanten in diesen Trichtern zeigen.

Entgegen verbreiteten irrigen Meinungen im Schrifttum kann also „die Schraubenstruktur" des Quarzes erst in frühestens zweiter Näherung von Einfluß auf Adsorptionsprozesse sein.

Sei sogleich hier die für das dynamische Geschehen an einer solchen Grenzfläche wichtige Bemerkung eingeschaltet. Das arteigene Fortwachsen der Substanz würde gewiß, das unterliegende Gitter fortbauend, so verlaufen, daß die Mulden eingedeckt werden. Kürzer dauernde Adsorptionsprozesse fremder Partikeln dürften aber in anderer Weise von den herausgehobenen O-Ketten maßgeblich bestimmt werden. Diese dürften Örter vornehmlicher Adsorptionen enthalten. Es wird das aber auch abhängen vom bindungsmäßigen Charakter der zu adsorbierenden Partikeln, ihrem Raumbedarf und der Besetzungsdichte beim Adsorptionsvorgang.

Die betrachteten Sauerstoffketten sind hinsichtlich ihres Potentials längs der Kette polar. Das schematische Bild der Ladungsverteilung — zwei Anionen (O_6'' und O_1'') und ein Zentralkation (Si_{1a}) (Abb. 3) — zeigt dies deutlich. Eine adsorbierte Partikel findet also ein asymmetrisches Potentialfeld auf engstem Raum vor.

Nehmen wir an, diese sei selbst von asymmetrischem Bau. Handelte es sich um einen Molekularkomplex einer asymmetrischen Kohlenstoffverbindung, so kann dieser also bei geeigneter Ladungsverteilung wirklich an der gezeichneten Kette adsorbiert wer-

**) In der Indizierung folgen wir der auf L. Weber zurückgehenden Methode Nigglis [Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, 3. Aufl. (Berlin 1941)]. Die Zonenindizes $[u\ v\ \omega\ w]$ der Zone, die die Flächen $(h_1\ k_1\ i_1\ l_1)$ und $(h_2\ k_2\ i_2\ l_2)$ enthält, errechnen sich hierbei aus den 3 Gleichungen:

$$\begin{aligned}(h_1 - i_1)\,u + (k_1 - i_1)\,v + l_1\,w &= 0,\\ (h_2 - i_2)\,u + (k_2 - i_2)\,v + l_2\,w &= 0,\\ u + v + \omega &= 0.\end{aligned}$$

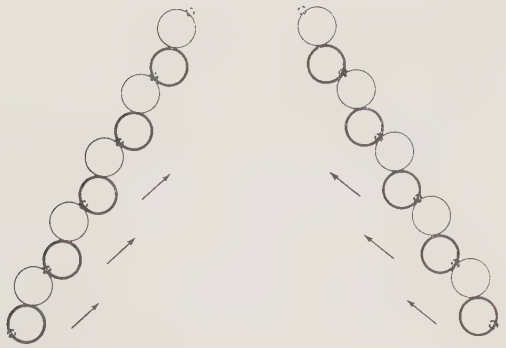


Abb. 3. Anordnungsschema der polaren, feinstrukturell asymmetrischen Haftstellen einer Kette in der Basis (0001):
a) von Linksquarz,
b) von Rechtsquarz.

den. Gewinnen wir nun aus der spiegelbildlichen Rechtsquarzstruktur (Raumgruppe D_3^6) (Abb. 4) die analog gebauten Ketten im Schemabild der Abb. 3, so erkennen wir auch darin den polaren Potentialverlauf in der Kette und eine zur vorigen spiegelbildliche Ortsverteilung der Einzelladungen. Zu dieser Kette würde ohne Zweifel das angenommene, zu adsorbierende organische Molekül nicht „passen" und also wohl nicht adsorbiert werden. Das entspricht etwa den üblichen, bisher im Schrifttum gezogenen Schlüssen.

Hier zeigt sich ein Dilemma von größerer Tragweite: Es betrifft erstens die Erfahrungen bei der Silikose. Nach allen Befunden sind Aerosil, gelige amorphe Kieselsäure, Kieselglas von nicht-silikogener Natur; nur die kristallisierten Formen von SiO_2 sind pathogen. Also muß ihre Struktur ein bedingender Faktor sein. Wie sollten sich aber, wie es nach aller bisherigen Erfahrung auch in entsprechend geleiteten Versuchen der Fall ist, dann Rechts- und Linksquarz silikogen gleich verhalten? Nach der Löslichkeitstheorie konnte man sich, wie uns scheint, schon logisch damit dem Dilemma nicht entziehen, daß man sagte, das Lösen des Quarzes vernichte diese Struktur und diese mono- oder polymolekular gelöste Kieselsäure wirke toxisch (im Gegensatz zu der Kieselsäure aus den amorphen Modifikationen). Nachdem andere Vorstellungen sich Bahn gebrochen haben, geht das schon gar nicht (vgl. hierzu etwa (10) und (16)). Eigene experimentelle Befunde über Grenzflächenreaktionen von Aminosäuren, über die später berichtet wird, liegen in gleicher Richtung.

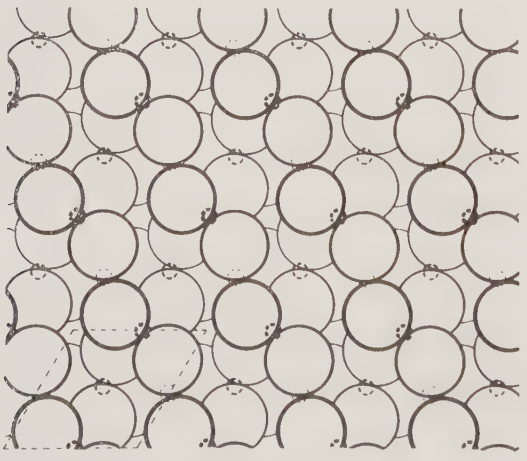


Abb. 4. Kugelpackungsdarstellung der Basisgrenzfläche (0001) des Rechtsquarzes

Zweitens ist die interessante und bestechende Hypothese von Bernal (1951) u. a. zu verzeichnen, daß die erste Entstehung asymmetrischer Kohlenstoffverbindungen durch adsorptive Prozesse an Quarz zustande gekommen sei. Da die beiden Antipoden von Quarz nach aller Erfahrung wiederum in der Erdkruste, ja sogar an gleicher beschränkter Lokalität, in gleicher Menge vorhanden sind, kann man nicht verstehen, wie dann die einseitige Bevorzugung gerade einer antipodischen, der linken Form aller natürlichen organischen C-Verbindungen gemäß dieser Idee zu deuten wäre.

Für das Prisma I. Art (1010) gibt es entsprechend dem Belastungsschema des Ebenensatzes (Abb. 2b) zwei Grenzflächentypen, die gesondert zu betrachten von Interesse ist. Ihre Lage ist im Schema markiert. Der Unterschied hängt damit zusammen, daß es hier im Gegensatz zur Basis zwei deutlich verschiedene Zentralion-Verteilungen im Ebenensatz gibt.

Den ersten Typus (I, Abb. 5) kann man beschreiben als eine nach dem rektangulären Netz $a_o \cdot c_o$ angeordnete Verteilung von $[SiO_4]$-Tetraedern, die aber wegen des kleineren Abstandes a_o doch in Ketten parallel [1210] aufteilbar scheinen, deren wachstumsgenetische Bedeutung kennzeichnend. Zwischen den Ketten liegt je eine Mulde, in der gleichfalls eine a-Kette von Sauerstoffionen sichtbar wird. Nur mit Zwang könnte man eine Tendenz nach schräg liegenden Ketten (von links oben nach rechts unten) konstruieren.

Wie ganz anders erscheint das Bild des anderen Grenzflächenniveaus (Typus II, Abb. 6), das nach der Massenebenenserie

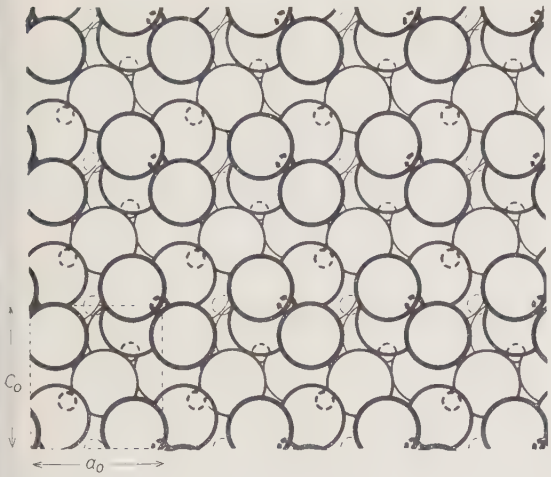


Abb. 5. Kugelpackungsdarstellung einer Grenzfläche vom Typus I des 1. Prismas (1010) von Linksquarz $a_0 = 4{,}90$ Å, $c_0 = 5{,}39$ Å

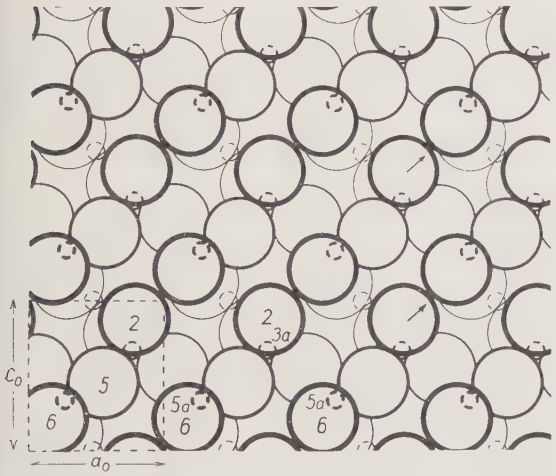


Abb. 6. Kugelpackungsdarstellung einer Grenzfläche vom Typus II des 1. Prismas (1010) von Linksquarz

beurteilt als natürliche Bruchfläche bevorzugt auftreten würde. Hier tritt klar eine Aufteilung nach Sauerstoffionen-Ketten heraus; die Niveaudifferenz der Zickzackfolge beträgt maximal 1,08 Å. Diese Folge ist das Strukturelement, welches für die Bedeutung der Zone [1213] der linken Trapezoeder maßgebend ist (in der Abb. von rechts oben nach links unten). Darunter ist weiterhin die Ionenkette nach [1210] sichtbar. Man kann sich durch entsprechende Umzeichnung — man beachte auch das Ebenenserienschema — leicht davon überzeugen, daß auch auf der Gegengrenzfläche (beim Makrokristall erscheint hier eine Trapezoederfläche der Zone rechts unten, wenn vorher links oben!) eine gleichgerichtete Kette erscheint (Abb. 7). Ihre Polarität ist deutlich. — Daß bei dem optischen Antipoden die gesamte wichtige Ionenkettenrichtung spiegelbildlich verläuft und damit auf rechte Trapezoeder hinweist, wird man erwartet haben.

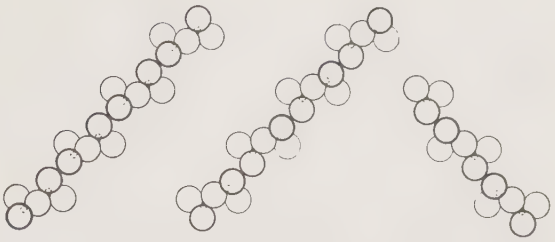


Abb. 7. Anordnungsschema von analogen Tetraederketten in Grenzflächen des Typus II des 1. Prismas:
a) L (1010),
b) L (1010),
c) R (1010).

Und wie ist es auf (1010) mit der adsorptiven Wirkung der Ionenketten auf asymmetrische Molekulargebilde? Die unterschiedliche Polarität der Ketten und Anordnung der Ladungszentren sieht man im Schema der Abb. 7 nebeneinandergestellt. Bei einer und derselben Struktur ergeben Fläche und Gegenfläche jedenfalls keinen unterschiedlichen Effekt. Bei Rechts- und Linksstruktur ist er naturgemäß spiegelbildlich. Da indes die Ladungsverteilung völlig gleichartig ist und nur kleine Ortsverschiebungen derselben in bezug auf die Richtung der Kettenachsen abzulesen sind — es liegt also nur eine „schwache" Asymmetrie vor —, möchte es doch sehr von der Konfiguration der Partikel abhängen, ob überhaupt eine antipodische Wirkung auf Grund des Feldes merkbar auftritt oder nicht. Ob also wirklich ein deutlicher Unterschied in der Annahme oder Verweigerung (durch sterische Hinderung, wie elektrostatische Wirkung) einer asymmetrischen Partikel stattfindet, wie theoretisch zu fordern, ist qualitativ schematisch nicht zu entscheiden. Einfachst konfigurierte asymmetrische Partikel könnten wohl von beiden Antipoden auf dieser Grenzfläche adsorbiert werden!

Die Fläche des trigonalen Prismas (1120) spielt als Wachstumsfläche beim Quarz zwar eine recht untergeordnete Rolle. Doch hat sie einiges Interesse, da sie, was ihre Symmetrie anbetrifft, einen Drehungsmittelpunkt von der Ordnung 2 (c_2) besitzt. Die Strukturflächen liegen senkrecht zu den zweizähligen Drehungsachsen

der Raumgruppe D_3^4. Das Schema des Ebenensatzes (Abb. 2c) zeigt sofort die bekannte Polarität dieser Achsen und läßt interessante Unterschiede im Grenzflächencharakter von Fläche und Gegenfläche („rechtes" und „linkes" trigonales Prisma) erwarten.

Das Strukturbild der „rechten" Grenzfläche (Abb. 8) ist schon von sehr allgemeinem Charakter. Die zweizähligen Achsen treten in der Wirkung wenig heraus. Die mehr oder weniger isolierten diagonalen Sauerstoffbezirke (von windschief liegenden $[SiO_4]$-Tetraedern) lassen indessen eine interessante pseudotrigonale (bzw. pseudohexagonale) Gesamtordnung erkennen, die bedeutungsvoll sein könnte. Darüber hinaus bilden die 4 außen gelegenen und ge-

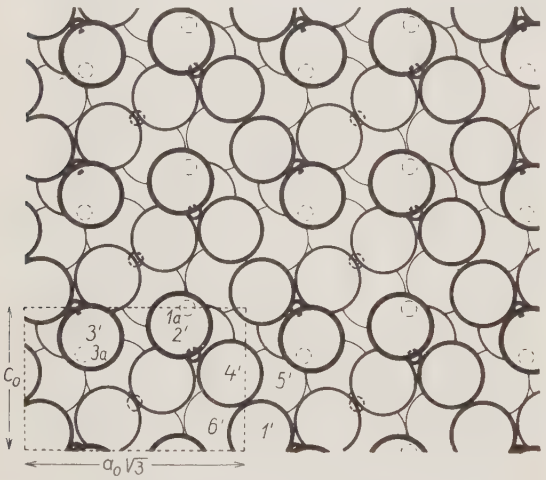


Abb. 8. Kugelpackungsdarstellung einer Grenzfläche des 2. Prismas $(11\bar{2}0)$ von Linksquarz

paarten Sauerstoffionen kurze, sämtlich einander parallel und schief zu den Achsenrichtungen $(c_o,\ a_o\sqrt{3})$ laufende Kettenstücke, was ein zweites für adsorptive Grenzflächenprozesse nicht unwichtiges Strukturelement abgeben mag.

Die Gegenfläche („linke" Form) zeigt in ihrem Strukturbild (Abb. 9) die gleiche pseudotrigonale Anordnung windschiefer $[SiO_4]$-Tetraeder — jetzt liegen die Zentralionen ganz dicht an der Oberfläche —, aber die analogen bruchstückhaften Ketten von 2 O_2^{-2}-Paaren treten, etwas tiefer gelegen, in ihrer Wirkung gegen quer dazu liegende Paare von O-Ionen zurück, die sich etwa zu zickzackförmigen Linien längs [1100] zusammenfügen. Das kann bereits einen ganz andersartigen Adsorptionsverlauf fremder

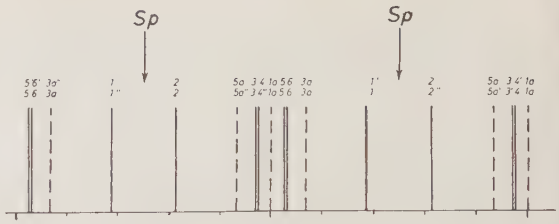


Abb. 9a.

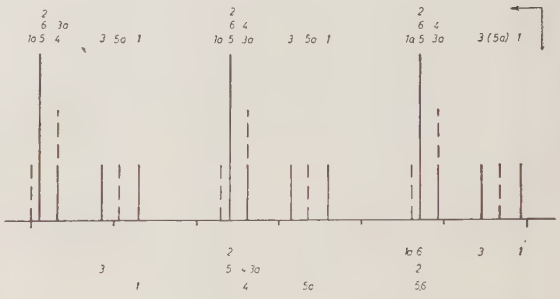


Abb. 9b.

Abb. 9. Belegungsdichte von Massenebenensätzen:
a) Ebenenfolge des Rhomboeders $(10\bar{1}1)$,
b) Ebenenfolge des rechten Trapezoeders (2131) und Erläuterung des koordinativen Zusammenhangs. Zu einem $[SiO_4]$-Tetraeder gehören die Ionen jeweils einer Zeile, z. B. Si_{1a}, O_2, O_6, O_3, O_1.

Partikel hervorrufen, wie noch zu zeigen sein wird.

Die Anordnung der soeben gekennzeichneten Bauelemente in den Flächen des Rechtsquarzes ist wieder spiegelbildlich zu der gezeigten. Aber es entsteht durch Spiegelung der „rechten" Form (1120) des L-Quarzes die „linke" Form $(21\bar{1}0)$ des R-Quarzes, und aus dem rechten trigonalen Prisma L (1120) wird das linke trigonale Prisma R (2110).

Das positive Grundrhomboeder $(10\bar{1}1)$ ist wichtigste Wachstumsform beim Quarz. Sein interessanter Massenebenensatz (Abb. 9a) ist schon früher aufgefallen und in seiner Bedeutung für eine eventuelle Spaltbarkeit diskutiert worden (P. Niggli). Von der sehr geringfügigen Aufspaltung der Niveaus je für zwei Si_{5a}' und Si_{5a}'', ... und die O_4' und O_4'', O_1 und O_1''', ... gegenüber dem hexagonalen Hochquarz konnte im Schema aus praktischen Gründen Abstand genommen werden. Daß Fläche und Gegenfläche sich in diesem Falle gleich verhalten, sieht man schon an der Struktur des Ebenensatzes.

Wichtig erscheint die Struktur einer „Spalt"grenzfläche zwischen den Sauerstoffebenen 1', 1'' und 2, 2''' (Abb. 10).

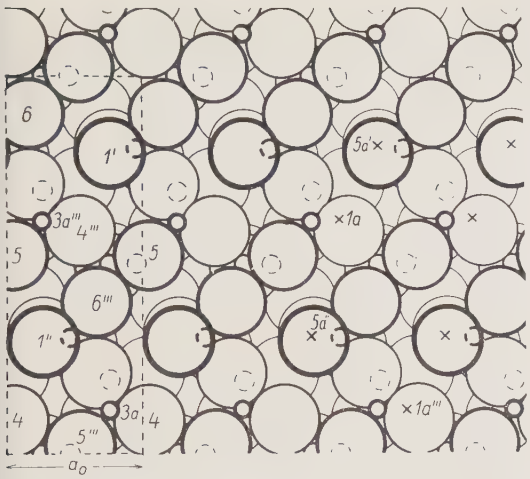


Abb. 10. Kugelpackungsdarstellung der Grenzfläche „Sp" des Rhomboeders (1011) von Linksquarz

Zeichnerisch ist hier gewissermaßen ein Kompromiß geschlossen (was auch die Deutung späterer Beobachtungen erleichtern wird). Die koordinative Zugehörigkeit der nicht mehr gezeichneten Ionen O_2, O_2''' zu den fast senkrecht unter ihnen gelegenen Si_{3a}, Si_{3a}''' der Δ-Schicht führt bei einer Wachstumsfläche zur Besetzung und somit zur Bedeckung dieser hier gegen die eingangs besprochene Vorschrift freiliegend gezeichneten Si_{3a}, Si_{3a}''', bei einer frischen Bruchfläche statistisch zu drei Viertel der Bedeckung (vgl. Anm. 1, S. 146).

Dann aber scheinen folgende Strukturelemente höherer Ordnung in der Grenzfläche von dynamischer Bedeutung zu sein. Einer im weiteren Abstand wiederholten zickzackförmigen Ionenkette O_5-O_4 || der Richtung der a-Achse (quer im Bild), die in analoger Weise auch in der gleich dichten Folge von Kationen Si zum Ausdruck kommt, scheinen diagonal verlaufende O-Ketten (1, 6, 5, 4) von allerdings beträchtlichem Höhenunterschied im Auf und Ab der einzelnen Ionen — man kann das sehr schön in einer zum Rhomboeder senkrechten Ebene des 2. Prismas (Abb. 8) ablesen — den Rang streitig zu machen. In tieferem Niveau streichen analoge Ketten spiegelbildlich nach Lage und Richtung zur vorigen in bezug auf die Spur jenes Prismenschnitts. Wie früher würde auch hier also eine Reaktionsfähigkeit in erster und in zweiter Näherung unterschieden werden können. Insgesamt enthüllt diese „Spaltfläche" ein ziemlich unruhiges Relief, eine erhebliche molekulare Rauhigkeit.

Als Muster einer Flächenart allgemeinster Lage ist eine Fläche (2131) genommen worden (Abb. 11). Sie mag den Typus einer allgemeinen Bruchfläche vertreten. Es ist noch ein relativ niedrig indiziertes rechtes Trapezoeder, also von der Art, wie sie an einem Linksquarz als Wachstumsflächen gerade überaus unwahrscheinlich sind. Die komplizierte asymmetrische Folge im Massenebenensatz zeigt die Abb. 9b. Der zeichnerische Kompromiß ist hier so gewählt, daß die höchstliegenden, nicht abgedeckten Si_{3a} über den drei gezeichneten zum Tetraeder gehörenden Sauerstoffionen eingetragen sind, während die Lage von Si_{5a} nur durch ein Kreuz angedeutet ist. Nach den vorhergehenden Bemerkungen wird man sie statistisch zu 75 % (3a), bzw. 50 %

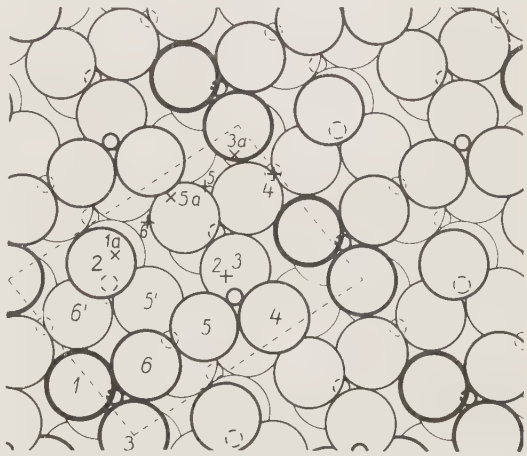


Abb. 11. Kugelpackungsdarstellung einer Grenzfläche des rechten Trapezoeders (2131) von Linksquarz — Abmessungen der gestrichelten Masche: 10,06 Å, 7,29 Å

(5a) erwarten dürfen. Man erkennt gewisse Ketten von Si in der Richtung der langen Kante der (gestrichelten) Zelle [5416] in zwei Niveaus innerhalb der Δ-Schicht. Möglicherweise sind die Aneinanderreihungen von Paaren von O-Ionen (1,3; 6,5; 3,4) dieser entsprechenden Folge von $[SiO_4]$-Tetraedern, zwischen denen wiederum analog gestaltete Mulden liegen, von dynamischer Bedeutung. Durch diese O-Ketten und die Mulden ist ein Treppenbau angelegt. In den Mulden sind bevorzugte Adsorptionsörter zu erwarten. Analoge Örter in verschiedenen Mulden liegen auf Gitterlinien [1213] parallel der kurzen Kante der gestrichelt eingezeichneten Masche.

Auf eine Fortführung der Untersuchung bei weiteren Strukturflächen wurde wegen des steigenden Aufwands an Rechen- und Zeichenarbeit verzichtet. Das Material erscheint indes auch ausreichend.

Der Überblick vermittelt den Eindruck einer genügend ausgeprägten Anisotropie, einer Mannigfaltigkeit feinstruktureller Konfigurationen verschiedener Grenzflächen. Das ist mit der aus Experimenten bekannten Kohäsionsanisotropie in Einklang und stimmt bedenklich hinsichtlich einer verbreiteten, speziell mit der Ermangelung einer „Spaltbarkeit" und dem bekannten Bruch im Zusammenhang stehenden Auffassung, daß die bei Adsorptionsüberlegungen übliche Behandlung des Quarzes als eines quasi-isotropen Körpers überschlägig erlaubt sei.

Daß mit immer stärkerer Zerkleinerung von Quarz die relative Anzahl von Kanten- und Eckenstellen, anderen Örtern einer gesteigerten Reaktionsfähigkeit, ansteigt, ist ebenso allgemein bekannt wie die Tatsache, daß sie außerdem in erster Linie von Adsorbatpartikeln besetzt sein werden. Die Hauptrolle würden bei jedem zerkleinerten Quarz übrigens wohl die H_2O-Dipole oder ihre Dissoziationsprodukte H^+ und $(OH)^-$ spielen. Eine solche „Oberflächenhydratation" (vgl. schon P. C. Carman (1940)) zeigten erst kürzlich wieder L. Miller und W. Stöber (1954) durch Desorptionsversuche. Bis zu hohen Temperaturen geben solche Quarzoberflächen nach mehreren Stunden immer noch Gas ab, dessen Hauptmenge jedenfalls H_2O ist. Freilich kann dabei die ursprünglich theoretisch einheitlich elektronegativ vorgestellte Oberfläche verschieden ladungsbelegt erscheinen und damit kein einheitliches Verhalten zeigen. Nach der Ansicht von Miller-Stöber kann eine solche Wasserhaut wie eine Art „Adsorptionsbrücke" wirken, worauf sie z. B. die schlechtere Reproduzierbarkeit der Gasadsorption von Ammoniak, Methylamin gegenüber der von N_2, Ar zurückführen. Daß allerdings letztere „physikalische" Adsorption „auf Feinheiten der Oberflächenstruktur" nicht so anspreche wie die mehr chemische jener anderen, vermögen wir nicht recht einzusehen.

Ein Fehl- oder Störstellenbau, die Existenz von Hohlkanten u. a. können zwar den Grad der Reaktionsfähigkeit, somit auch der Adsorbierbarkeit erhöhen. Sie können aber an unseren geometrischen Betrachtungen im Prinzip nichts grundlegend ändern, sofern man eben davon abgekommen ist, solchen „aktiven Stellen" allein Adsorptionsfähigkeit an Kristalloberflächen zuzuerkennen*); und dies umschließt implicit rein logisch auch Verfahren wie das BET-Verfahren der Oberflächenbestimmung von Pulvern durch Adsorption etwa von Kr, Ar bei sehr tiefen Temperaturen. Im großen und ganzen stecken diese Betrachtungen also den von der Theorie gegebenen Rahmen für die Quarzadsorption ab.

II. Einfluß der Grenzflächenstruktur auf Adsorptionsvorgänge

In einer Reihe von Experimentaluntersuchungen sind während der letzten Jahre Adsorptionen an Quarzpulvern gemessen worden. Ihnen allen liegt als ein überschlägiges Bild der Quarzoberfläche das einer „sauren" Oberfläche zugrunde, an der „basische" Ionen oder Moleküle zur Anheftung gelangen. Vielfach kann heute aber auch im Sinne der elektrostatischen Auffassung einer überwiegenden Dipolanziehung die Verknüpfung anderer als solcher Partikel durch eine Wasserstoffbindung gedeutet werden, wobei in organischen Molekülkomplexen besonders reichlich eine $(OH)^-$-Gruppe, auch $(COOH)^-$ oder seltener $(NH_2)^+$ als H-Donatoren auftreten können.

Allgemein scheint dabei die Auffassung zu herrschen, daß ein O der Oberfläche eine fremde Partikel bindet. Auf nähere Einzelheiten über die örtliche Lage an der Grenzfläche wird nicht eingegangen. Wir sahen indes in Teil I, daß es sinnvoll ist, hierzu weitere Überlegungen anzustellen. Die genaue Festlegung der Adsorptionsörter ist schwierig, weil das Potentialgebirge so komplizierter Grenzflächen unbekannt ist und nur mühsam, in Analogien arbeitend, roh qualitativ Abschätzungen vorgenommen werden können. Eine besondere Schwierigkeit liegt darin, richtig zu beurteilen, wie weit tiefer innerhalb der Δ-Schicht gelegene „Kationen" (Si) bzw. „Anionen" (O) des Quarzes einen merkbaren elektrostatischen Abstoßungs- bzw. Anziehungsanteil liefern und wo infolgedessen das Gesamtpotential eine Anheftung von einiger Verweilzeit verbietet. Man wird z. B. annehmen dürfen, daß das Feld von O_2^{-2}-Paaren wie O_6'' und O_1'' in Abb. 1 ausreicht, ein Kation wirklich da zu ad-

*) Die mittlere Störstellenkonzentration wird mit 10^{-5} angesetzt.

sorbieren, wo beim Wachsen des Quarzes das nächste Si^{+4} (Si_{5a}) seinen normalen Gitterplatz fände. Auch für die Anheftung von Molekülkomplexen größeren Raumbedarfs ist diese Fragestellung wichtig. Weitere in diese Richtung zielende Bemerkungen fanden sich bereits in Teil I.

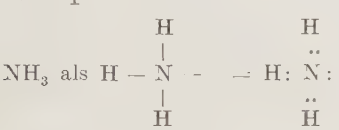
Der Atomzustand der in der Grenzfläche freiliegenden Sauerstoffionen, an denen Si-Bindungen abgerissen sind, dürfte angesichts des an sich semipolaren Charakters im SiO_2-Gesamtgitterverband der $[SiO_4]$ genau schwer zu kennzeichnen sein. Er wird je nach der Konfiguration auch nicht überall der gleiche sein. Aber für Näherungsbetrachtungen zur Kinetik der Adsorption dürfte man sie generell wohl als Dipole ansprechen können.

Es scheint zweckmäßig, nacheinander systematisch zu untersuchen

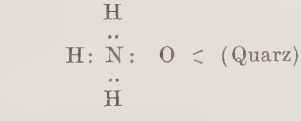
a) die Adsorption von Kationen und ihre Anlagerungsörter,
b) die von Anionen,
c) das Verhalten von Adsorbatpartikeln, die eine H-Brücke ohne sterische Hinderungen zu betätigen vermögen.

Am einfachsten scheint die Behandlung der Adsorption von Kationen. Man dürfte kaum fehlgehen in der Annahme, daß nur die Si-Stellen Adsorptionsörter längerer Verweilzeit für Kationen sind und damit die oberflächliche „Restaffinität" des Gitters erschöpft ist.

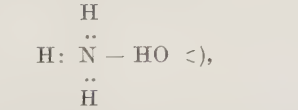
Die Adsorption von



verläuft sicherlich nach Analogie der Bindung im $(NH_4)^+$, also nach



(oder auch über Hydroxyl



darf somit gleichfalls hier subsumiert werden. Die Adsorptionsörter für NH_3 dürften die der Kationen sein.

Die Adsorption von Anionen scheidet im Grunde aus. Natürlich kann es, statistisch ganz untergeordnet, vorkommen, daß „freie" Si-Atome (im Sinne des oben Besprochenen) vorhanden sind, die eine solche Adsorption gelegentlich ermöglichen. Der Adsorptionsort sollte dann dort zu suchen sein, wo bei einem Fortwachsen des Quarzes die O^{-2} anzutreffen wären. Gaudin (1952 b) klärt die Verhältnisse der Adsorption von Laurat-Ionen in stark alkalischen NaOH-haltigen Lösungen (zum Digerieren der Laurinsäure!) und findet Beträge, die mit der Konzentration des Laurat-Ions ansteigen. Die Anwesenheit von Ba^{+2}-Ionen wirkt stark aktivierend auf die Adsorption. Aber das Ba^{+2} selbst wird viel stärker adsorbiert noch in Lösungen, die das Laurat-Ion in 30facher Konzentration gegenüber der Ba^{+2}-Konzentration enthalten (Gaudin, 1952 a). Freilich scheint eine merkbare Kationenadsorption selbst nur in alkalischem Medium möglich, da andernfalls die viel stärker adsorbierbaren $H^{\cdot}$ sich gar nicht verdrängen lassen [A. W. Fahrenwald und J. Newton (1937), S. B. Cooke und M. Digre (1949)]. So ist das Bild verständlich, wie es ähnlich auch Schuhmann und Prakash (1950) entwarfen, daß die Laurat-Ionen nur an den adsorbierten Ba^{+2}-Ionen, als quasi eindimensionale Adsorptionsverbindung, im wesentlichen haften und gar nicht an der z. T. unbedeckt bleibenden Quarzoberfläche selbst. (Es scheint, daß schon die $H^{\cdot}$ im sauren Bereich diese Komplexe verdrängen können, wodurch übrigens die Flotierbarkeit des Quarzes (auf Grund jener Adsorption) wieder aufgehoben wird!)

Die polaren Gruppen organischer Moleküle und Molekülkomplexe, beispielsweise flotationstechnisch interessierender, können wohl z. T. durch Dipol-Dipol-Anziehung zur Adsorption an einem O-Dipol der Grenzfläche gelangen. Nachdem in erster Stufe die polare Anziehung gewirkt und nächste Nachbarschaft herbeigeführt hat, möchten wir in zweiter Stufe des Anheftungsvorgangs (bei längerer Verweilzeit) die Positionsnahme des Protons einer aktiven Gruppe im Sinne der H-Brücke vollführt denken. — Mit größter Wahrscheinlichkeit dürfte das auch für adsorbierte H_2O-Moleküle gelten. Dies sollte cet. par. auch für Moleküle ohne polare Gruppen, die noch H-Brücken zu betätigen in der Lage sind, Geltung haben.

Mit der so gekennzeichneten Auffassung scheint dann auch die Meinung abgelehnt, daß ein solches Gebilde mit H-Brücke die Stelle eines früheren, nun an der Grenzfläche abgerissenen Si-Atoms, im Anzie-

hungsbereich von mehr als einem O-Dipol also, einnehmen könnte.

Die Energie einer Wasserstoffbindung ist vergleichsweise beträchtlich. Sie scheint aber, verglichen mit der Bindungsenergie eines einzeln adsorbierten Protons (H^+), angesichts der Schwankungserscheinungen der Energie, starken Belastungen ausgesetzt, sobald sich die Grenzfläche in einem adsorbierbare Partikel enthaltenden isotropen Milieu befindet. Mit anderen Worten: die mittlere Verweilzeit des Adsorbats kann mehr oder weniger klein sein. Große organische Molekeln, sofern sie nur mit einer einzigen solchen polaren Gruppe wie (OH), (NH_2) ... angeheftet sind, wären nur relativ locker gebunden, womit gemeint ist, daß ihre Verweilzeit eben kurz ist, daß sie aber auch eine relativ große Beweglichkeit besitzen. Sie können etwas um die Gleichgewichtslage pendeln. Sicherlich haften sie dann „fester", wenn sie mit zwei ihrer Randgruppen an zwei O-Stellen adsorbiert sein können. Dies hängt sichtlich von einer glücklichen sterischen Konfiguration ab, gemessen an den Atomabständen in der Grenzschicht.

Dieser Gedanke beinhaltet sterische Forderungen. Er bringt uns zwangsläufig zu Überlegungen über selektive Adsorptionen, zur Aussprache über strukturgleichgültige und strukturbedingte Adsorptionen und die damit verknüpften Folgerungen. Hierüber ist in früheren Arbeiten des einen von uns das Nötige gesagt (H. Seifert, 1936, 1952).

Naturgemäß bewegen sich die Überlegungen zu den experimentellen Ergebnissen der Adsorption bisher fast ausschließlich um deren zeitlichen Verlauf, um Belegungsdichten und den Sättigungszustand einer monomolekularen Schicht in Analogie zu den Langmuir-Harkins-Schichten. Dabei ist aber vor allem noch nicht geklärt, wie weit die Analogie mit diesen überhaupt gilt, wenn Sättigung erreicht ist.

Zu diesem Zwecke seien einige Überlegungen und Rechnungen am Quarz angestellt, die auch für die Silikose und die Flotation ihre Bedeutung haben dürften. Es muß sich später bei Ausdeutung der Ergebnisse der bereits im Gange befindlichen experimentellen Untersuchungen (vgl. H. Seifert, 1955) herausstellen, ob die diesbezüglich im folgenden getroffenen Entscheidungen die richtigen gewesen sind. (Untersuchungen über anders konfigurierte und mit mancherlei sterischen Hemmungen belastete Molekularkomplexe, wie die Zukker, sind noch nicht abgeschlossen.)

So soll, ausgehend von der idealen Feinstruktur der Grenzflächen und den bekannten Raumanforderungen, für einige Adsorbate einiges über die Belegungsdichten auszusagen versucht werden.

Wir beginnen mit der Basis (0001). Die Adsorptionsörter für Kationen dürften im gezeichneten Niveau (Abb. 1) in den Positionen der Si_{5a} zu suchen sein, d. i. also eine Stelle je Elementarmasche $a_o^2 \cdot \sin 60° = 20{,}795$ Å^2. Selbst mit den größten kugelförmig vorstellbaren Kationen ist damit jede solche Stelle ohne Störungen gut besetzbar, da der maximal mögliche Radius $r_{max} = a_o/2 = 2{,}45$ Å beträgt. Erst eine Anionbesetzung, etwa über O_4 und O_5, könnte zu zusätzlicher Adsorption auf $3a$-Stellen dazwischen führen. Man denkt an gewisse Erfahrungen aus den schon vorher zitierten Arbeiten von Gaudin und Mitarbeitern, denen zufolge die Anwesenheit von Anionen in wäßriger Lösung nicht ohne Einfluß ist auf die Adsorption von Kationen an Quarz und daß mit deren Konzentration das Adsorptionsvermögen für Ba z.B. noch ansteigt! Auch die durch Anwesenheit adsorbierter Ba-Ionen aktivierte Adsorption von Laurat-Ionen an Quarz ist vorgangsmäßig so sofort abzulesen und sehr plausibel. — Wir können uns demnach der Ablehnung der Flotationstheorie von Taggart et al. (1930) durch Gaudin auf der Grundlage unserer Vorstellungen durchaus anschließen.

Für einige interessierende Langkettenmoleküle entnehmen wir den Flächenbedarf pro Molekül aus der dichtesten Packung der aufgerichteten Moleküle in den gespreiteten und dann bis zum Kollapspunkt zusammengeschobenen Langmuir-Schichten (im „starren kondensierten" Film) und denken sie uns einmal analog mit ihren polaren und endständigen Gruppen über eine Wasserstoffbrücke an den O-Ionen in gleicher Stellung geeignet adsorbiert. Das Areal ist dabei kreisförmig angenommen. Solche Zahlen sind zu vergleichen mit den Strukturgegebenheiten der jeweiligen Grenzfläche.

Für solche Adsorbate kann angenommen werden, daß die energetisch bevorzugten Adsorptionsörter oberhalb der O_6''-Ionen oder die Sattelstellungen zwischen O_6'' und

Tabellen

Belegungsdichten auf den verschiedenen Grenzflächen

Molekelart	F (Å²)	$r = \sqrt{\frac{F}{\pi}}$ (Å)	n = Zahl der Molekel/F_o	unbedeckte Fläche je Elementarmasche: $F_o - nF$ (Å²)	bedeckte Fläche in %	Bemerkungen	Fläche je Adsorptionsstelle (Å²)
1. Basis (0001); $F_o = 20{,}8$ Å²							
Ammoniak	13,2	2,05	1	7,6	63,5		
Argon	14,0[1])	2,11		6,8	67,3	jede Adsorptionsstelle ist besetzt	
	16,8[2])	2,31		4,0	80,8		
	19,5[3])	2,49					20,8
Stickstoff	16,2	2,27		4,6	77,9		
Idealmolekel	18,86	2,45	1	1,94	90,70	(optimale Belegung)	
$C_nH_{2n+1}X$ (n-Fettsäuren, Amine usw.)	20,5	2,55		0,3		(leichte Kompression)	
Phenole u. a. p-substituierte Benzole	24,0	2,76	1/3	12,8	38,5	dichtest mögliche Besetzung im trigonalen Netz; 6 nächste umgebende A-Stellen jeweils unbesetzt	
α-Monoglyceride	26,3	2,9		12,0	42,2		
Cholesterol	40,8	3,6		7,2	65,4		
Phytol	54,4	?		2,7	87,2		62,4
Methylenblau	55[4])	?		2,5	88,2		
Pyronin	55	?		2,5	88,2		
Idealmolekel	56,57	4,24		1,9	90,7		
2. 1. Prisma $(10\bar{1}0)$; $F_o = 26{,}4$ Å²							
Ammoniak	13,2	2,05	1	13,21	48,8	jede A-Stelle ist besetzt	
Argon	16,8	2,31		9,6	63,6		26,4
Stickstoff	16,2	2,27		10,2	61,3		
Idealmolekel	18,86	2,45		7,55	71,4	(optimale Belegung)	
$C_nH_{2n+1}X$	20,5	2,55		(16,2)	(39,7)		
Phenole usw.	24,0	2,76	1/2	14,4	45,4	jede zweite A-Stelle diagonal über Kreuz besetzt	
α-Monoglyceride	26,3	2,9		13,3	49,8		52,8
Cholesterol	40,8	3,60		6,0	77,2		
Idealmolekel	41,67	3,64		5,57	78,9		
Phytol, Methylenblau	55	?	?				
3. 2. Prisma $(11\bar{2}0)$; $F_o = 45{,}75$ Å²							
Idealmolekel I	18,0	2,32	2	4,9	79	Belegung über O_5', O_6'	22,87
Idealmolekel II	22,8	2,69	1	23	50	jede A-Stelle besetzt	45,75
Idealmolekel III	25,0	5,0	1/2	33,2	27,5	jede zweite A-Stelle über Kreuz besetzt	91,6
4. Rhomboeder $(10\bar{1}1)$; $F_o = 67{,}2$ Å²							
Idealkation	10,2	1,8	4	26,4	61		16,8
Idealmolekel I	18,86	2,45	2	29,6	56	nur 2 (gleichartige) A-Stellen je Masche	33,6
Idealmolekel II	41,9	3,65	1	25,4	62,5	wie vor, jede zweite Masche leer	67,2
5. Trapezoeder (2131); $F_o = 73{,}0$ Å²							
Idealkation	6,08	1,4	3	54,8	24,7	A-Stellen x $5a$, x $1a$, x $3a$	24,3
Idealmolekel I	15,8	2,25	2	41,4	43,4	A-Stellen x $1a$, x $3a$	36,5
Idealmolekel II	41,6	3,65	1	31,4	57	A-Stellen x $5a$	73,0

Anmerkungen:

[1]) Dicht flüssig; aus der Kristallstruktur von Argon mit $a_o = 5{,}43$ Å in Γ_c' (− 253° C) ergäbe sich nur $r = 1{,}92$ Å (nach Wyckoff).

[2]) willkürliches Mittel nach Gaudin und Bloecher, Min. Engng. **2**, 499 (1950).

[3]) Beebe and Anatas [J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1554 (1945)].

[4]) nach L. Miller, Beitr. Silikose-Forschg., Heft **16**, 29 (Bochum 1952).

O_1'' besetzt werden. Sie haben voneinander den Abstand $a_o = 4{,}90$ Å. Nimmt man volle Besetzung aller Stellen an, läßt ferner zu, daß sich die adsorbierten Partikeln, im Flächenbedarf kreisförmig vorgestellt, berühren, so ist deren maximal mögliche Größe $a_o^2 \pi/4 = 18{,}86$ Å². (Zwischen diesen kreisförmigen Flächen bleibt nur ein relativ kleiner Anteil des Gesamtareals der Oberfläche frei; er kann von keiner weiteren Adsorbat-Partikel besetzt werden.) Es fragt sich also, ob schon der für Fettsäuren, Amine, Amide usw. der Paraffinkohlenwasserstoffe angegebene Flächenbedarf von 20,5 Å² eine so dichte Besetzung ermöglicht. Wahrscheinlich ist die geringe Kompression möglich. Bei jeder noch größeren Molekel bleibt dann aber offenbar ein mehr oder weniger größeres Areal unbesetzt, weil es „blockiert" ist, indem auch energetisch wirksame Adsorptionsörter (O_6'') nicht abgesättigt zu werden vermögen. Man kann unter plausiblen einfachen Annahmen die möglichst homogene, jeweils dichteste Besetzung errechnen und dafür dann wiederum den leer bleibenden, aber gegen Adsorption weiterer Partikeln „blockierten" Raum feststellen. Sie müßte die „Sättigungs"belegung im monomolekularen Film für die betreffende Substanz darstellen. Als Vergleichsmaßstab benutzen wir die Elementarmasche $a_o^2 \cdot \sin 60° = 20{,}795$ Å². Das Ergebnis ist in Tabelle 1 zusammengestellt. (Daten für den Flächenbedarf F je Molekül nach N. K. Adam [1949], Tab. III, S. 50, soweit nichts anderes angegeben.)

Man errechnet für „Sättigung" bei „monomolekularer" Belegung einer idealen Basisfläche also eine sehr unterschiedliche effektive Bedeckung; zum Teil scheint viel blockierter, doch unbedeckter Flächenraum vorhanden. In der Spalte „Bemerkungen" sind die Besetzungsbedingungen für die angenommenen Adsorptionsstellen eingetragen.

Auch in Grenzflächen des 1. Prismas (1010) bieten sich selbstverständlich die nach oben folgenden Si-Örter unmittelbar zur Kationenadsorption an. Das ist in unserer Zeichnung (Abb. 6) des Grenzflächentypus II, den wir hier alleine betrachten wollen, die durch einen Pfeil gekennzeichnete Stelle $1a'$. Eine volle Belegung dieser Stellen nach Maschen $a_o \cdot c_o = 26{,}41$ Å² ist möglich. Fraglich erscheint eine Besetzung von einiger Verweilzeit über den O_5-Ionen durch die Anziehung der O_6 und O_2 wegen der Abstoßungswirkung der Si_{5a} und Si_{3a}. Raummäßig möglich wäre sie sogar bis zu einem Kationenradius von etwa 1,8 Å. Die bessere, verschobene „symmetrische" Lage solcher adsorbierter Partikel etwa im Zentrum der pseudotrigonalen Anordnung $O_6-O_2-O_6$ — siehe auch die Anordnung abstoßender Stellen $3a$, $5a$, $5a$ — erscheint uns wiederum wegen der Abstoßung des bereits angehefteten Nachbarn an der „Wachstumsstelle" $1a'$ nicht ermöglicht.

Die Verhältnisse für Moleküle mit Dipol- bzw. H-Brücken-Anheftung findet man in Tabelle 2 eingetragen. Hier mußte mit dem Flächenareal der Elementarmasche $a_o \cdot c_o = 26{,}41$ Å² verglichen werden. Der erste Grenzfall optimaler Belegung aller Adsorptionsstellen, die wohl nahe der Sattelstellung des O_2^{-2}-Paares O_2-O_6 angenommen werden dürfen, liegt indes nach wie vor bei $r = a_o/2 = 2{,}45$ Å. Von hier ab muß sich der Besetzungstypus ändern. Ideale Besetzung ist vorstellbar wie folgt: längs Gitterlinien $\| a_o$ jede zweite Stelle besetzt, in benachbarten Gitterlinien (im Abstand c_o) über Kreuz besetzt. In diesem Fall ist für $r = \sqrt{a_o^2 + c_o^2}/2 = 3{,}64$ Å eine obere Grenze erreicht. (Der unwahrscheinlichere Fall einer Besetzung von Gitterlinien $\| c_o$ und jeder übernächsten im Abstand $2a_o$ sei außer Betracht gelassen.) Ein Vergleich mit Tab. 1 zeigt, daß je nach Raumbeanspruchung der adsorbierten Partikel bereichweise einmal die eine, ein anderes Mal die andere Flächenart günstiger ist bis zu einem Unterschied von maximal etwa 10 %.

Beim Prisma 2. Stellung (1120) sind die Verhältnisse schon komplizierter. Für die Anheftung von Kationen und von „basischen" Molekülen wie NH_3 erscheinen die mittleren Sauerstoffpaare O_4', O_1' der vorher bezeichneten Kettenstücke begünstigt. Adsorbierte Kationen wären hier am weitesten entfernt von allen relativ dicht unter dem obersten Grenzflächenniveau (vgl. Abb. 2c) gelegenen Si-Atomen. Störungsfreie Adsorption erscheint möglich bis zu einem Kationenradius von $c_o/2 = 2{,}69$ Å, sofern Abstoßungskräfte nicht eine kleinere Grenzgröße bedingen. In dem soeben betrachteten Niveau der Abb. 8 kann also nur ein Kation je Gittermasche $a_o \sqrt{3} \cdot c_o = 45{,}75$ Å² adsorbiert werden. In einem charakteristisch anderen Niveau mit obenliegendem Sauerstoffpaar $5'$ und $6'$ (senkrecht über den gezeichneten tieferen $5'$, $6'$) können aber 2 Kationen je Masche an den

Si-Stellen $1a$, $3a$ adsorbiert werden*). Hier darf dann der maximale Kationradius den halben Abstand der Si_{1a}, Si_{3a} nicht überschreiten:

$$r \leq \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{a_0}{2}\sqrt{3}\right)^2 + \left(\frac{c_0}{3}\right)^2} = 2{,}32 \text{ Å}.$$

Der Realkristallbau verwischt natürlich diese Unterschiede, und man wird mit einem Mittelwert der möglichen Belegungsdichten rechnen müssen. Völlig neutrale, nur durch van der Waalssche Kräfte adsorbierte Partikeln wie Krypton, Argon können nach der Elementarmasche dicht gelagert sein. Als wahrscheinlichste Lagen sind die Mulden zwischen vier bis fünf Sauerstoffionen seitlich der vorher besprochenen Sattelpunkte zu vermuten. — Schwieriger ist die Entscheidung für Anionen als mögliche Adsorbatpartikeln. Als die für die Anziehung maßgeblichsten Dipole der Grenzfläche sind auch hier wohl O_4' und O_1' anzusehen; in statistischer Schwankung wird der eine oder der andere der Einfänger sein. Die Dipole O_2' und O_3' scheinen uns jenen gegenüber wegen der benachbarten Si benachteiligt. So erscheint es insgesamt fraglich, unabhängig von der Raumbeanspruchung der Partikel, ob überhaupt eine dichtere Besetzung als nach der Masche $c_o \cdot a_o\sqrt{3}$ möglich ist. So wäre eine erste Grenze bei einem Radius von $c_o/2 = 2{,}69$ Å gegeben. Ist die Partikel umfangreicher, kann zunächst, und zwar bis zu einem Grenzradius von $\sqrt{c_0^2 + 3a_0^2}/2 = 5{,}03$ Å, eine Besetzung über Kreuz in den benachbarten Streifen $\parallel c$ (im Abstand $a_o\sqrt{3}$) als dichteste vorgestellt werden. Die jeweiligen Bedeckungsverhältnisse können der Tab. 3 entnommen werden.

Für die als bevorzugte Bruchfläche an Wichtigkeit überragende Rhomboederfläche (1011) diskutieren wir das in Teil I erwähnte „Spaltflächen"-Niveau (Abb. 10). Man studiert zweckmäßigerweise zusätzlich den Strukturschnitt parallel zum 2. Prisma (1210) und legt sich durch ihn die gekennzeichnete Spaltebene.

Adsorptionsörter für Kationen vermitteln zunächst die hochliegenden Ionen O_1', O_1'', sowie die sicher zur Hälfte vorhandenen, aber nicht gezeichneten O_2, O_2''' direkt über den Si_{3a}, Si_{3a}''' (vgl. Bemerkung dazu im Teil I), und zwar lagern sich Kationen annähernd dort an, wo bei Weiterwachsen des Quarzes die Si_{5a}', Si_{5a}'' und Si_{1a}, Si_{1a}''' (nach Einfügung der O_2, O_2''') sich einbauen würden (in Abb. 10 durch Kreuze [x] dargestellt). So würde man anfangs, im Bereich kleinerer Radien bis $r_{max} = 1{,}8$ Å*) mit 4 Kation-Stellen je Gittermasche $a_o \cdot d_{1011} = a_o \cdot \sqrt{3\,a_o^2 + 4\,c_o^2} = 67{,}27$ Å^2 zu rechnen haben. Bei der halben Belegung mit 2 Kationen je Gittermasche wären Kationenradien bis $a_o/2 = 2{,}45$ Å zugelassen. (Das würde praktisch alle elementaren Kationen umfassen und trotz vollständiger Blockierung noch eine relativ dünne Belegung der Oberfläche von < 56 % mit den Wirkungssphären ergeben.) — Die Zahl der Haftstellen erweist sich übrigens als unabhängig von der Schnittlage.

Demgegenüber dürfte jegliche durch Pol-Dipol- bzw. Dipol-Dipol-Kräfte bzw. H-Brückenbindung vermittelte Adsorption jeweils

a) an den stark herausragenden Ionen O_1 und O_2 unmittelbar,

b) vielleicht zusätzlich auch noch über den Ionen O_6 und O_5 (sofern O_5 nicht durch O_2 abgedeckt) erfolgen,

wobei für den Fall (b) als Beispiel vor allem H_2O-Dipole genannt seien. Für die gleiche obengenannte Elementarmasche gäbe es also 6 verschiedene Haftstellen, und zwar 2 über O_1, $1/2 \cdot 2$ über O_2, 2 über O_6, $1/2 \cdot 2$ über O_5. Die wahre Besetzung hängt hier in verstärktem Maß von den Raumforderungen des Adsorbates ab. Wegen der sehr geringen Abstände der Haftstellen ist diese Möglichkeit praktisch nicht ausnutzbar. Schon von kleinen Molekeln ($r \sim 1{,}8$ Å) können höchstens vier Platz finden, vgl. Anordnung der Kationen. Bemerkenswert ist hier, daß eine Adsorbatmolekel mit mehreren Haftstellen in Wechselwirkung treten kann, insbesondere dort, wo deren Abstand nur 2,5 Å beträgt. — In anderem Zusammenhang ist vermutet worden, daß Farbstoffmoleküle sich mit zwei Sauerstoffatomen der (SO_3)-Gruppe auf benachbarte

*) Dieser Fall kann auch dann eintreten, wenn das über dem Sattel O_4', O_1' (= Stelle $5a'$) adsorbierte Kation seinerseits Anionen nachgezogen hat. Diese würden die oberen Positionen $5'$, $6'$ besetzen und können nun Kationen an die Stellen $3a$, $1a$ ziehen. Das erinnert wieder an die bereits erwähnte Feststellung Gaudins der erhöhten Adsorption von Ba^{2+} in Gegenwart von Laurat.

*) An sich ist die begrenzende Abmessung der halbe Abstand $Si_{5a}' - Si_{1a} = 1{,}5$ Å. Bei geringfügiger Verschiebung der an den Si-Stellen $1a$ angelagerten Kationen kann als Grenzdurchmesser der halbe Abstand $Si_{5a}' - Si_{5a}'' = 3{,}65$ Å angesehen werden.

O-Ionen einer Adsorbens-Unterlage auflegen (Buckley, 1931).

Entsprechend den auf der derzeitigen Erkenntnisstufe von den Gitterkräften nur möglichen grob qualitativen Aussagen im Teil I wird man die Adsorptionsörter auf der Trapezoeder-Grenzfläche (2131) der Abb. 11 nur mühsamer abzählen können. Eine wesentliche Hilfe leistet wieder das Bild des Ebenensatzes (Abb. 9b), aus dem die für das Auswachsen des Quarzes nach der Fläche sich auflegenden ersten Bausteinschichten entnommen werden können, nachdem man die kompliziertere koordinative Zusammengehörigkeit der einzelnen Ionen geklärt hat (unterer Teil der Abb. 9b). Kreuze in der Abb. 11 bezeichnen die Lage der im Wachstumsfall als nächste anzulagernden Ionen Si (x), O (+). Sie geben Hinweise für die ersten Adsorptionsschritte. Die Massenebenenfolge weist auf einen Rhythmus hin mit einer doppelten (2 n) und einer darauf folgenden einfachen (n) Zahl von Si je Gittermasche. Ist nämlich, aufbauend auf dem Niveau der Abb. 11, ein Si an der angekreuzten Stelle x $5a$ angelegt und sind an den Stellen + 5, + 6 Sauerstoffionen nachgezogen, können mit etwa gleichem Energiegewinn zwei Si an den Stellen x $1a$, x $3a$ Platz finden. So ergeben sich für eine Kationenadsorption $n = 1$ bzw. $2n = 2$ Haftstellen je gestrichelte Gittermasche des Inhalts 73,0 Å². Wegen des erwähnten Treppenbaus nach (5614) und der isolierten Lage der O_2 über den „Mulden" können indes ohne einen Hiatus im Rhythmus des Geschehens in erster Stufe gut sämtliche Kationen an Stellen x $5a$, dann x $3a$ und x $1a$ adhärieren; man erhält also drei Adsorptionsörter pro Masche, entsprechend der im Teil I hervorgehobenen Si-Kette. Das geht bis $r_K \sim 1{,}4$ Å ($= d_{3a-1a}$ bzw. d_{5a-1a}), umfaßt also praktisch alle elementaren Kationen, aber beispielsweise nicht Methylenblau und große organische Zwitterionen bzw. $(NH_2)^+$-Dipole enthaltende Moleküle. Insgesamt erwartet man eine relativ geringprozentige effektive Bedeckung der Oberfläche durch eine Aneinanderreihung der Adsorbatmoleküle praktisch längs der geometrischen Mulden, die also in diesem Falle zugleich Potentialmulden darstellen. — Diese Adsorptionsplätze dürften indes auch mittels H-Brückenbindung von anderen Adsorbatpartikeln belegbar sein. Es hängt von deren Raumbeanspruchung ab, wie eng die Kette besetzt werden kann und wie weitgehend gleichzeitig über den Potentialmulden, etwa über O_3, O_1 oder O_6', O_5' noch zusätzliche Adsorption möglich ist.

Auch Anionen und durch Dipolbildung in ihren randlichen Gruppen zu adsorbierende Molekeln finden offensichtlich ihre ersten Anlagerungsörter in diesen Mulden, wie die eingezeichneten Kreuze zeigen. Sofern nicht statistisch bereits besetzt, heftet sich eine elektronegative Partikel (Ion, Dipol) über $3a$ wie das wachstumsmäßig folgende O_2 an der Stelle + 2 an; die Plätze von + 5, + 6 können erst besetzt werden, nachdem ein Kation den Ort $5a$ eingenommen hat. Es hängt wiederum von den Raumforderungen der Adsorbatpartikeln ab, ob noch wie in den vorhergehenden Fällen gewisse Adsorptionsörter über den (geometrisch) herausragenden Sauerstoffketten nach der langen Gittermaschenkante [5416] zusätzlich besetzt werden.

Den kristallographischen Charakter der einzelnen Grenzflächenelemente von Quarzpulvern kennt man nicht. Es erhebt sich die Frage, wie vorliegende Betrachtungen auf experimentelle Zahlenergebnisse überhaupt anzuwenden sind und wie von ihrem Standpunkt aus Quarzbruch statistisch zu bewerten ist.

Aus Gründen der Kristallstruktur und des Kohäsionsverhaltens könnte sehr wohl, was nie berücksichtigt zu sein scheint, die Rhomboederfläche als statistisch bevorzugte „Bruchfläche" auftreten. Nächst ihr könnte, nach älteren Druckversuchen an Quarz beurteilt, das Prisma (1010) noch häufiger auftreten. Erfahrungen hierüber sind uns nicht bekannt geworden.

A. M. Gaudin und A. Rizo-Patrón (1942), von der Hochquarzstruktur ausgehend, stellten einfach die Größen der Gittermaschen von (0001), (1010), (1120) nach den Bildern von Gibbs zusammen, mittelten zum Wert von 23,4 Å² („if ... equally abundant"), stellten pro Gittermasche eine Adsorptionsstelle jedes Vorzeichens fest und legten diesen Wert allen späteren Untersuchungen für Quarzpulver zu Grunde*). Sie kamen indes schon bezüglich der relativ kleinräumigen Kationen Ba^{+2} zu Folgerungen, denen wir uns nicht anschließen können. Das Verfahren scheint

*) Z. B. errechnete Gaudin demgemäß für die Adsorption der Ca^{+2} „an den O-Stellen" mit im Mittel $4{,}27 \times 10^{18}$ solcher je qm eine Belegung von 7 Mikromol Ca-Ionen/qm.

sehr schematisch und anfechtbar. Sicher würde es auch höchstens gelten für Partikeln mit $r_o < 2{,}6$ (dichteste Packung), bzw. $r_o < 2{,}43$ (rechteckige Anordnung). Demgegenüber entnehmen wir unseren Tabellen die auf eine Adsorptionsstelle entfallenden Flächen in Abhängigkeit des maximalen Radius eines zu adsorbierenden „Kations“:

Grenzfläche / r_{max}	1,8	2,3	2,45	2,7	3,65	4,25	5,0
(0001)			20,8			62,4	
(10$\bar{1}$0)			26,4		52,8		
(11$\bar{2}$0)		22,9		45,8			91,6
(10$\bar{1}$1)	16,8		33,6		67,2		
(21$\bar{3}$1)		36,5			73,0		

Unsere kristallstrukturell fundierten Ergebnisse scheinen jedenfalls zu zeigen, daß es schwierig ist, theoretisch ein wahrscheinlichstes statistisches Mittel abzuleiten, da je Gittermasche doch recht verschiedene Belegungszahlen (für vollständige monomolekulare Belegung) feststellbar sind — was genau so für eine „physikalische“ Adsorption der Edelgase bei niederen Temperaturen gilt. Sie mahnen also auf jeden Fall zur Vorsicht und können zur Nachprüfung mancher Versuchsergebnisse anregen, da vielfach Knicke in den erhaltenen Adsorptionsisothermen als Anzeichen der Sättigung mit Adsorbatpartikeln in monomolekularer Schicht und anschließend beginnender polymolekularer Belegung gewertet werden. — Wichtig würden neue Versuche an Kristallarten sein, die beim Zerkleinern nur von guten Spaltflächen begrenzte Partikeln ergeben. Mehr als bisher sollte eine elektronenmikroskopische Überprüfung und Kennzeichnung der für derartige Adsorptionsversuche verwendeten Pulver erfolgen.

Zusammenfassung

Die Oberflächenfeinstruktur definierter Grenzflächen von Quarz wurde studiert. Es wurde versucht, die wahrscheinlichsten Adsorptionsörter für Atome und Molekeln verschiedenen Bindungszustandes abzuleiten und auch ihre Zahl je Gittermasche in Abhängigkeit von ihrem Raumbedarf bzw. den Bedeckungsgrad der Oberflächen im „monomolekularen Film“ zu ermitteln. Es ergaben sich interessante Unterschiede im Zusammenhang mit der Anisotropie der Substanz.

Die Ergebnisse mahnen zur Vorsicht hinsichtlich einer allzu schematischen Mittelung für mikrokristalline Pulver, deren Oberflächencharakter unbekannt ist. Es scheint damit sogar zweifelhaft, ob eine Oberflächenermittlung bei Pulvern auf Grund definierter Adsorbatmengen allein aus der Kenntnis des Raumbedarfs der adsorbierten Partikel zu richtigen Werten führt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt. Der Bergbau-Berufsgenossenschaft, Bochum, und der Gesellschaft zur Förderung der Westfälischen Wilhelms-Universität danken wir für Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

1) Adam, N. K., The Physics and Chemistry of Surfaces, 3. Aufl. (London 1949).

2) Bernal, J. D., The Physical Basis of Life (Guthrie Lecture) (London 1951).

3) Buckley, H. E., Z. Krist. A **80**, 238 (1931).

4) Carman, P. C., Trans. Faraday Soc. **36**, 964 (1940).

5) Cooke, S. R. B. und M. Digre, Min. Engng. **1**, 299 (1949).

6) Fahrenwald, A. W. und J. Newton, Eng. Min. Jn. **138**, 23 (1937).

7) Gaudin, A. M. und A. Rizo-Patrón, Trans. AIME **153**, 462 (1942).

8) Gaudin, A. M. und C. S. Chang, Min. Engng. **4**, 193 (1952) [= 1952a].

9) Gaudin, A. M., H. R. Spedden und P. A. Laxen, Min. Engng. **4**, 693 (1952) [= 1952 b].

10) Jäger, R., in: Die Staublungenerkrankungen Bd. 1 und Bd. 2, Wissenschaftl. Forschungsber. **60** und **63** (Darmstadt 1950 und 1954); Z. Aerosolforschg. **2**, 491 (1953).

11) Leydolt, F., Sitz.-Ber. K. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., **1855**, 59.

12) Miller, L. und W. Stöber, in: Die Staublungenerkrankungen Bd. 2, Wissenschaftl. Forschungsber. **63** (Darmstadt 1954).

13) Niggli, P., Z. Krist. **63**, 295 (1926).

14) Schuhmann, R. jr. und B. Prakash, Min. Engng. **2**, 591 (1950).

15) Seifert, H., Fortschr. Min. **20**, 349 (1936); Z. Elektrochem. **56**, 331 (1952); Epitaxy, in Gomer and Smith, Structure and Properties of Solid Surfaces (Chicago 1953).

16) Seifert, H., in: Die Staublungenerkrankungen Bd. 1 und Bd. 2, Wissenschaftl. Forschungsber. **60** und **63** (Darmstadt 1950 und 1954); Z. Aerosolforschg. **2**, 500 (1953).

17) Seifert, H., Naturwiss. **42**, 13 (1955).

18) Taggart, A. F., T. C. Taylor und A. F. Knoll, Trans. AIME **87**, 217 (1930).

Aus dem Laboratorium der Norddeutsche Seekabelwerke A. G., Nordenham

Über innere Spannungen in Polyäthylen-Isolationshüllen von Seekabeln

Zur Auswirkung unterschiedlicher Aderkühltemperatur

III. Mitteilung*)

Von W. Kortsch

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Januar 1955)

Im Rahmen der Beschreibung der inneren Spannungszustände in Polyäthylen-Isolationshüllen zwecks Erfassung des Problems der Spannungskorrosion war gezeigt worden, daß in einer Ader normalerweise drei senkrecht zueinander verlaufende Vorzugsorientierungsrichtungen der Moleküle bestehen, von denen zwei durch Zug und eine durch Druck entstehen. Ferner war festgestellt worden, daß eine Auswirkung unterschiedlicher Auszugsgeschwindigkeit aus der Schneckenstrangpresse bei konstanter Kühltemperatur der Ader nach Austritt aus der Schneckenstrangpresse nur in Längsschnitten ersichtlich ist; der Spannungszustand, der sich in Querschnitten zeigt, ist hierdurch nicht beeinflußbar.

Die weiteren Versuche hatten das Ziel, die Abhängigkeit der inneren Spannungen der Isolationshüllen von der Kühltemperatur unter Berücksichtigung der Auszugsgeschwindigkeit der Ader kennenzulernen.

Normalerweise vermeidet man es in der Praxis, Leitungen mit Polyäthylen-Isolierung nach Verlassen der Schneckenstrangpresse schnell abzukühlen; man leitet sie vielmehr in ein etwa 15 m langes trogartiges Wasserbad, dessen Temperatur an dem einen Ende etwa 90° C, an dem anderen etwa 15° C beträgt. Die Ader, die zunächst in die wärmere Zone des Wasserbades eintritt, wird so beim Durchlaufen des Troges nur langsam abgekühlt. Dieses Verfahren hat bekanntlich vor allen Dingen den Vorteil der Vermeidung einer sogenannten „Lunker"-Bildung, das ist die Entstehung von Hohlräumen durch ungleichmäßige Schrumpfung des Materials.

Es galt deshalb, die Abhängigkeit der inneren Spannungen von der Kühltemperatur festzustellen, da es a priori nicht einzusehen ist, warum eine Kühltemperatur von + 90° C, die normalerweise für eine fabrikatorische Fertigung gewählt wird, auch in spannungsmäßiger Hinsicht ein Optimum darstellt. Wenn im folgenden von Kühltemperaturen die Rede ist, bezieht sich deren Angabe immer auf die Temperatur, die unmittelbar an dem Trogende herrscht, an dem die Ader eintritt.

*) I. und II. Mitteilung s. Kolloid-Z. **133**, 91 (1953) und **137**, 74 (1954).

I. Ergebnisse der spannungsoptischen Prüfung

Es wurden 6 Versuchsadern gemäß der Tab. 1 hergestellt. Das Isolationsmaterial bestand aus der Polyäthylen-Type Alkathene A 2*) der ICI, England, enthaltend 0,1% Stabilisator Diphenylparaphenylendiamin. Der Aderdurchmesser betrug 6,0 mm, der Kupferdurchmesser 2,0 mm.

Tabelle 1

Herstellungsbedingungen der Versuchsadern

Ader-Nr.	Auszugsgeschwindigkeit in m/h	Kühltemperatur in ° C
6	12	+90
7	120	+90
8	12	+10
9	120	+10
10	12	−40
11	120	−40

Alle anderen Herstellungsbedingungen aber wurden für jede Ader konstant gehalten. Die Kühltemperatur von −40° C wurde durch ein Alkohol-Kohlensäureschnee-Gemisch erreicht.

Von den einzelnen Leitungen wurden mit einem Mikrotom Schnitte längs und quer zur Auszugsrichtung aus der Schneckenstrangpresse in einer Dicke von 0,25 ... 0,35 mm hergestellt. Sämtliche Messungen erfolgten ebenfalls wieder mittels eines Polarisationsmikroskops. Hinsichtlich der Meßgenauigkeit sei auf die entsprechenden Angaben in der II. Mitteilung hingewiesen.

Auch die Verteilung der Meßpunkte im Querschnitt erfolgte gemäß den Angaben der II. Mitteilung; es wurden also auf 6 Radien jeweils 4 Punkte gemessen. Die Punkte 1, 2, 3 und 4 wurden wiederum gemittelt.

Abb. 1, in der die inneren Spannungen der Querschnitte dargestellt sind, zeigt deutlich, daß eine unterschiedliche Geschwindigkeit bis zum Verhältnis 1:10 sich bei konstanter Kühltemperatur nicht in den inneren Spannungen auswirkt. Einen Einfluß in dieser Hinsicht aber übt eine unterschiedliche Kühltemperatur aus. So weisen sämtliche Meßpunkte mit fallender

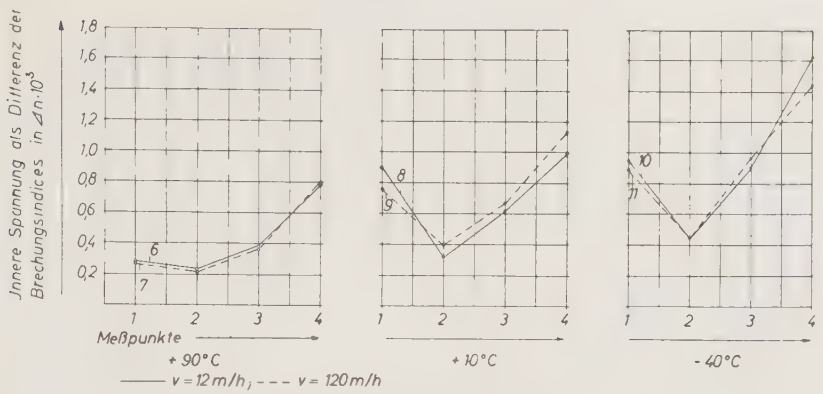


Abb. 1. Innere Spannungen, gemessen an Querschnitten

Kühltemperatur höhere innere Spannungen auf. Beide Feststellungen sind eine Bestätigung früherer Angaben.

Tab. 2 zeigt die Mittelwerte der inneren Spannungen von Querschnitten der einzelnen Adern.

Tabelle 2

Innere Spannung in Querschnitten ($\Delta n \times 10^3$)

Ader-Nr.	radiale Spannungsrichtung	tangentiale Spannungsrichtung	Mittelwert
6	0,27	0,58	0,43
7	0,25	0,58	0,42
8	0,61	0,81	0,71
9	0,59	0,92	0,75
10	0,70	1,27	0,99
11	0,68	1,22	0,95

Die Verteilung der Längsschnittmeßpunkte geht aus Abb. 2 hervor. Es wurden jeweils 2 Werte gemittelt, wie z. B. a_1 und a_2, b_1 und b_2. Das Ergebnis zeigt Abb. 3; die dort angezeigten Meßpunkte a, b, c usw. geben diese Mittelwerte an. Nur die Längsschnitte wurden zur Messung herangezogen, die nahezu durch die Mitte des Kupferdrahtes geschnitten wurden, also eine maximale Breite aufwiesen.

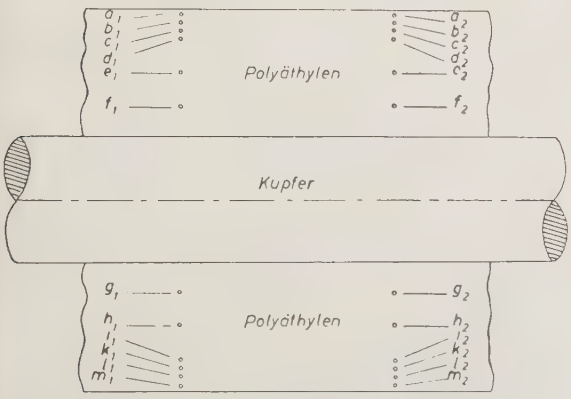


Abb. 2. Verteilung der Meßpunkte in Längsschnitten

Wesentlich ist der Verlauf der inneren Spannungen in Längsschnitten, dargestellt in Abb. 3. Die Meßpunkte, wie sie Abb. 2 zeigt, mußten deshalb in der peripheren Zone der Ader in kurzen Abständen folgen, weil sich in den einzelnen Leitungen gerade in diesem Gebiet die Spannungen sehr änderten. Auf der Abszisse der graphischen Darstellung in Abb. 3 sind die einzelnen Meßpunkte im genauen Verhältnis zur Messung angegeben. Zwischen den Meßpunkten f und g muß man sich den elektrischen Leiter der Ader, den Kupferdraht, vorstellen.

Zunächst bestätigten sich also wieder die früheren Feststellungen*), daß bei Betrachtung von Adern mit konstanter Kühltemperatur ein Abhängigkeitsverhältnis zwischen innerer Spannung und Auszugsgeschwindigkeit besteht.

Eine sehr wesentliche Rolle spielt aber die Kühltemperatur. Es besteht ein relativ großer quantitativer Unterschied von über 100 % im Spannungs-Mittelwert zwischen den Adern, bei +10 und +90° C gekühlt, wogegen der Unterschied zwischen den Adern, bei +10 und −40° C gekühlt, relativ gering ist.

Tab. 3 gibt zur Verdeutlichung die Mittelwerte der inneren Spannungen sämtlicher Leitungen.

Tabelle 3

Innere Spannungen in Längsschnitten ($\Delta n \times 10^3$)

Ader-Nr.	Spannungsrichtung senkrecht zur Auszugsrichtung	Spannungsrichtung längs zur Auszugsrichtung	Mittelwert
6	nicht vorhanden	1,23	1,23
7	nicht vorhanden	2,50	2,50
8	0,45	0,73	0,58
9	nicht vorhanden	1,13	1,13
10	0,45	0,89	0,67
11	nicht vorhanden	1,14	1,14

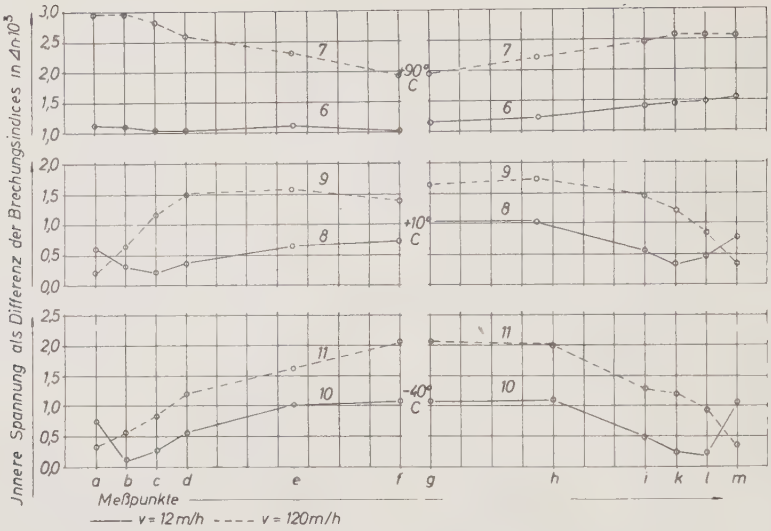


Abb. 3. Innere Spannungen, gemessen in Längsschnitten

Neben dem quantitativen Unterschied zwischen den Adern mit Kühltemperaturen von +10° bzw. −40° und +90° C fällt aber besonders der qualitative ins Auge. Von Interesse ist hierbei der Vergleich der inneren Spannungen der Adern 8 oder 10 mit 6 oder 7. Es sei in diesem Zusammenhang auf die Abb. 4 und 5 verwiesen, in denen der Verlauf des größeren Brechungsindexes n_γ in diesen beiden Adern dargestellt ist.

Früheren Feststellungen nach*) ist die statistisch radiale Molekülausrichtung in der peripheren Zone von Querschnitten auf die Abkühlung der Ader nach Verlassen des Kopfes der Schneckenstrangpresse zurückzuführen. Die diese Orientierung veranlassende Kraft ist um so größer, je tiefer die Kühltemperatur ist. Es wird also bei niedriger Kühltemperatur eine größere Anzahl von Molekülen orientiert als bei hoher; die innere Spannung ist somit in diesem Querschnittsteil je nach Kühlbedingung unterschiedlich (s. Tab. 2).

Dieser sich im Querschnitt immer zeigende radiale Richtungsverlauf der inneren Spannung müßte eigentlich normalerweise auch in Längsschnitten erscheinen. Der Befund zeigt, daß dies nicht immer der Fall ist. Nur Adern mit sehr kleiner Auszugsgeschwindigkeit und relativ tiefer Kühltemperatur, wie Nr. 8 und 10, weisen in Längsschnitten ebenfalls an der Peripherie einen kleinen Bereich auf, in dem n_γ, die molekulare Orientierungsrichtung bei Polyäthylen*), senkrecht zur Auszugsrichtung der Ader verläuft (s. Abb. 4). Hier werden die Makromoleküle bei einer Kühltemperatur von +10° bzw. −40° C sehr schnell unbeweglicher, so daß die Auszugskraft nicht mehr sehr im Sinne einer Längsorientierung wirksam sein kann. Außerdem ist bei diesem Abschrecken die Schrump-

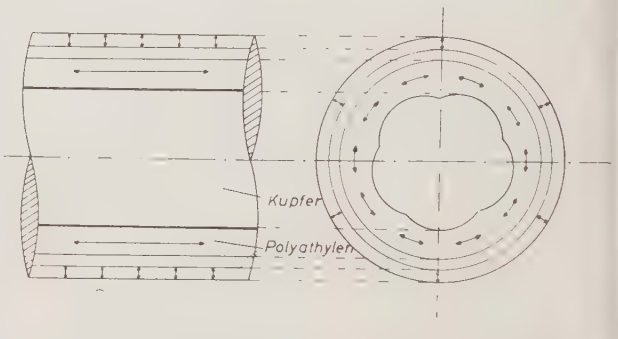


Abb. 4. Richtungsverlauf des größeren Brechungsindexes n_γ in Isolationshüllen der Adern 8 und 10 n_γ

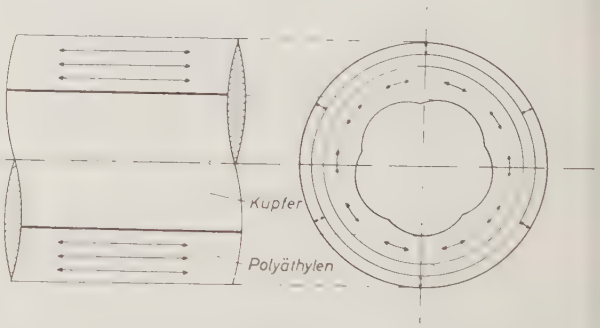


Abb. 5. Richtungsverlauf des größeren Brechungsindexes n_γ in Isolationshüllen der Adern 6 und 7 n_γ

fung der Isolationshülle ungleichmäßiger als bei +90° C, wodurch es gerade zu den relativ großen radialen Spannungen kommt.

Bei den Adern 8 und 10 ist demnach die Auszugsgeschwindigkeit so klein und das Abschrecken so abrupt, daß die radiale Orientierungsrichtung auch bei Längsschnitten ersichtlich ist.

In Leitungen mit fabrikatorisch normaler Kühltemperatur von +90° C, wie Nr. 6 und 7, ist in Längsschnitten nur eine einzige molekulare Orientierungsrichtung zu verzeichnen, nämlich die in Richtung des Aderauszugs. In Isolationshüllen derartiger Adern bleibt die Beweglichkeit der Polyäthylen-Moleküle länger erhalten als in den schnell abgekühlten. Deshalb wird durch die ausziehende Kraft eine relativ große Anzahl von Polyäthylen-Molekülen längs zur Aderauszugsrichtung orientiert. Außerdem ist die Schrumpfung des Polyäthylens dabei eine bedeutend gleichmäßigere. So ist es erklärlich, daß in Längsschnitten der in der peripheren Zone längs orientierte Molekülanteil gegenüber dem radial orientierten sehr wesentlich überwiegt. Der Befund zeigt, daß er statistisch überhaupt nicht mehr in Erscheinung tritt (s. Abb. 5).

Die in der peripheren Zone der Adern 8 und 10 vorhandenen Spannungen mit radialer Richtung sind dicht an der Peripherie (Meßpunkte *a* und *m*) hoch und fallen bis zu den Punkten *b* bzw. *c* und *l* bzw. *k* ab. Bei *c* bzw. *k* liegt das Gebiet, in dem der Richtungsverlauf von n_γ sich aus der radialen in die längs zur Auszugsrichtung liegende umbildet. Das Übergangsgebiet ist leicht verwaschen und nahezu spannungslos.

Die Adern 9 und 11 zeigen in ihren Längsschnitten den Übergang zu den geschilderten extremen Verhältnissen. Hier zeigt sich zwar nur eine, nämlich die längs zur Auszugsrichtung erfolgende Orientierungsrichtung. Allerdings sind die Spannungen an der Peripherie zunächst gering; sie nehmen bis Meßpunkt *d* bzw. *i* deutlich zu und bleiben dann nahezu konstant. Die hohe Auszugsgeschwindigkeit dieser Adern beeinträchtigt die Bildung der radialen Orientierungsrichtung so, daß sie in Längsschnitten nicht mehr ersichtlich ist; die radialen und längs zur Auszugsrichtung wirksamen Kräfte kompensieren sich offenbar in diesem Gebiet mehr oder weniger.

II. Ergebnisse der Spannungskorrosions-Prüfung

Um die praktische Auswirkung dieser unterschiedlichen inneren Spannungen festzustellen, wurde an den Adern im Prinzip die früher beschriebene Spannungskorrosionsprüfung durchgeführt.

Etwa 5 cm lange Aderstücke wurden in der Mittelpartie mit einem etwa 2,5 cm langen und 0,05 cm tiefen Schnitt in Richtung der Aderlänge versehen, U-förmig gebogen und in KPG-Glasrohre mit einer lichten Weite von 14,00 ± 0,01 mm gegeben. Der Schnitt lag dabei an der äußeren Seite des „U". In die Rohre wurde das für Spannungskorrosionsprüfungen übliche Testmittel „Hostapal" gefüllt und diese 14 Tage lang bei 50° C in einem Thermostaten getempert. Hostapal ist ein Netzmittel der Farbwerke Hoechst, Alkylphenylpolyglykoläther. Es gestattet, ein zur Spannungskorrosion neigendes Polyäthylen zu erkennen, da dann bei einer derartigen Prüfung schon nach einigen Tagen Risse oder Brüche auftreten. Das Biegen der Prüflinge hat den Zweck, die inneren Spannungen zu vergrößern. Ohne ein solches Biegen reichen die in einer Polyäthylen-Isolationshülle vorhandenen Spannungen normalerweise nicht zu einer Riß- bzw. Bruchbildung durch Hostapal aus. Da bei einer Verlegung von Seekabeln aber immer mit zusätzlichen Spannungen zu rechnen ist, ist dieser zunächst überspitzt erscheinende Test berechtigt. Um zu einem brauchbaren Resultat zu kommen, wurden 20 Prüflinge jeder Ader für diesen Spannungskorrosionstest herangezogen.

Tabelle 4

Spannungskorrosionsprüfung

Ader-Nr.	Anzahl der gebrochenen Prüflinge in %
6	65
7	70
8	30
9	50
10	30
11	0

Tab. 4 zeigt das Ergebnis. Die Adern mit der höchsten Kühltemperatur weisen mithin die größte Anzahl und die mit der niedrigsten Kühltemperatur die geringste Anzahl von Brüchen auf.

Verständlich ist der Unterschied zwischen den Leitungen mit gleicher Kühltemperatur, aber unterschiedlicher Auszugsgeschwindigkeit, wie 6 und 7 sowie 8 und 9. Infolge der damit verbundenen ungleichen inneren Spannung fiel bei den Leitungen 7 und 9 die Spannungskorrosionsprüfung ungünstiger aus als bei 6 und 8. Verständlich erscheint auch der Sprung zwischen den Adern, bei +90° und +10° C abgekühlt, da allgemein ihr Mittelwert der inneren Spannungen unterschiedlich ist (s. Tab. 3).

Nicht klar erscheint der Unterschied zwischen den bei +10° C und −40° C abgekühlten Adern mit gleicher Auszugsgeschwindigkeit. Es wäre bei Ader 10 und 11 vom spannungsmäßigen Standpunkt eine etwas größere Tendenz zur Spannungskorrosion zu erwarten als bei 8 und 9, da letztere in Querschnitten eine etwas geringere Spannung aufweisen. Das ist nicht der Fall. Eigenartigerweise weist Nr. 11, deren Mittelwert der inneren Spannungen in Längsschnitten sogar größer ist als der von Nr. 10, überhaupt keine Tendenz zur Spannungskorrosion auf. Die Prüfung an diesen beiden Leitungen wurde zweimal wiederholt, das Ergebnis blieb das gleiche. Die größere Spannungskorrosion bei Ader 10 kann demnach wohl nur darauf zurückzuführen sein, daß in Längsschnitten der radiale Spannungsverlauf sehr stark ausgeprägt ist. Bekanntlich tritt eine Spannungskorrosion bei Polyäthylen erst dann auf, wenn Spannungskräfte in zwei Richtungen wirken. Das ist in Ader 10 viel ausgeprägter der Fall als in Ader 11. Weiter ist ersichtlich, daß gerade in der peripheren Zone von 10 die Spannungen, im Gegensatz zu 11, ein Maximum aufweisen. Die periphere Zone ist gerade das Gebiet, in dem eine Spannungskorrosion besonders wirksam sein kann (s. Abb. 3).

In diesem Zusammenhang scheint es wichtig, auf einen anderen Umstand hinzuweisen: Richards (1) stellte fest, daß Polyäthylen-Proben, die abgeschreckt werden, widerstandsfähiger sind gegen Brüchigkeit in spannungskorrodierenden Flüssigkeiten als solche, die langsam abgekühlt werden, und er führt diesen Befund auf einen höheren amorphen Anteil der abgeschreckten Proben zurück; denn nicht nur das mittlere Molekulargewicht sei entscheidend für die Spannungskorrosion, sondern auch der kristalline Anteil, und zwar in dem Sinne, daß mit steigender Kristallinität die Brüchigkeit zunehme. Der gleichen Ansicht sind De Coste, Malm und Wallder (2), sowie Hopkins, Baker und Howard (3).

Mit der Bestimmung des kristallinen Anteils in Polyäthylen hat man sich vielfach befaßt (4 bis 13). Allgemeingültige Werte, ganz abgesehen von Art und Vorbehandlung der Präparate, gibt es hierfür nicht, da einmal die Untersuchungsmethoden unterschiedlich sind und zum anderen die Untersuchungen selbst einer großen Subtilität bedürfen.

Ueberreiter und Orthmann (4), die übrigens verständlicherweise immer nur vom „Ordnungsgrad" und nicht vom „kristallinen Anteil" sprechen, geben allerdings an, daß der volumetrisch bestimmte Ordnungsgrad von Polyäthylen nur wenig vom Kühlprozeß abhängig sei. Sie geben diesen, bestimmt bei 30° C, für normal erstarrtes Polyäthylen mit 55% und in flüssiger Luft schockgekühltes Polyäthylen mit 52% an. Leider ist der Begriff „normal erstarrt" nicht näher definiert. Trillat, Barbezat und Delalande (13), auch Raine, Richards und Ryder (11) stellten die Temperaturabhängigkeit des kristallinen Anteils fest. Erstere geben diesen bei 20° C mit etwa 75%, bei 80° C mit etwa 55% und bei 120° C, also kurz über dem Schmelzintervall, mit 0% auf Grund röntgenographischer Messungen an.

Durch die letzteren Angaben soll nur deutlich werden, wie sehr temperaturabhängig der kristalline Anteil in Polyäthylen ist. Die Annahme ist deshalb wohl nicht ganz abwegig, daß der kristalline Anteil in den Adern 6 und 7 (+90° C) größer ist als in 8 und 9 (+10° C) und wiederum in 8 und 9 größer als in 10 und 11 (−40° C). Es wäre so verständlich, daß Adern um so widerstandsfähiger gegen eine Spannungskorrosion sind, je niedriger ihre Kühltemperatur war. Es ist anzunehmen, daß der Kühlprozeß der Adern nicht nur spannungs- sondern auch ordnungsgradmäßig eine Rolle spielt.

Abschließend kann gefolgert werden, daß es aus Gründen einer besseren Verhütung der Spannungskorrosion empfehlenswert ist, die Kühltemperaturen für polyäthylenisolierte Leitungen so niedrig wie möglich zu halten.

Zusammenfassung

Weitere spannungsoptische Untersuchungen an Polyäthylen-isolierten Leitungen wurden in Abhängigkeit von der Aderkühltemperatur unter Berücksichtigung der Aderauszugsgeschwindigkeit durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß die inneren Spannungen, die in Querschnitten auftreten, im wesentlichen nur von der Aderkühltemperatur abhängig sind. In Längsschnitten zeigten sich unter bestimmten Bedingungen 2 senkrecht aufeinanderstehende Spannungsrichtungen, wie dies in Querschnitten immer der Fall ist. So kann in Längsschnitten zusätzlich zu der längs zur Aderauszugsrichtung bereits früher festgestellten Spannungsrichtung eine radial verlaufende in der peripheren Zone der Isolationshülle erscheinen, identisch mit der in Querschnitten immer vorhandenen radialen Richtung. Das Auftreten dieser radialen Spannungsrichtung in Längsschnitten ist von der Auszugsgeschwindigkeit und der Kühltemperatur abhängig.

Die Spannungskorrosionsprüfung an den Leitungen ergab, daß die Adern, bei + 90° C gekühlt, im Gegensatz zu den bei − 40° C abgeschreckten eine bedeutend größere Tendenz zur Spannungskorrosion aufweisen. Das ist einmal auf die größeren Spannungen in Längsschnitten in den Adern, bei + 90° C gekühlt, zurückzuführen und zum anderen wahrscheinlich auch auf ein unterschiedliches Verhältnis zwischen kristallinem und amorphem Anteil.

In Anbetracht dieser Ergebnisse ist zur Verhütung einer Spannungskorrosion eine möglichst niedrige Kühltemperatur für die Herstellung von Polyäthylen-isolierten Leitungen erstrebenswert.

Literatur

1) Richards, J. Appl. Chem. **1951**, 370.
2) De Coste, Malm und Wallder, Ind. Engng. Chem. **43**, 117 (1951).
3) Hopkins, Baker und Howard, J. Appl. Phys. **21**, 206 (1950).
4) Ueberreiter, Orthmann, Kolloid-Z. **128**, 125 (1952).
5) Bunn, C. W., Trans. Far. Soc. **35**, 482 (1939).
6) Bunn, C. W. und T. C. Alcock, Trans. Far. Soc. **41**, 317 (1945).
7) Krimm, S. und V. A. Tobolsky, J. Pol. Sci. **7**, 57 (1951).
8) Hermans, P. H., Kolloid-Z. **120**, 3 (1951).
9) Matthews, J. L., H. S. Peiser und R. B. Richards, Acta Crystallographica **2**, 85 (1949).
10) Hunter, E. und C. W. Oakes, Trans. Far. Soc. **41**, 49 (1945).
11) Raine, H. C., R. B. Richards und H. Ryder, Trans. Far. Soc. **41**, 56 (1945).
12) Trillat, J.-J., C. R. Acad. Sciences **230**, 1522 (1950).
13) Trillat, J.-J., S. Barbezat und A. Delalande, J. Chim. Phys. **47**, 878 (1950).

Aus der British Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City, Herts. (England)

Zur Physik der Kautschukreibung*)

Von Adolf Schallamach

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Februar 1955)

1. Einleitung

Die Kautschukreibung steht in technologischer Bedeutung der Metallreibung kaum nach. Ihr wissenschaftliches Studium wurde jedoch lange vernachlässigt und ist erst in den letzten Jahren in Angriff genommen worden, nachdem die Kenntnis der festen Reibung bereits bedeutende Fortschritte gemacht hatte, von denen viel für das Verständnis der Kautschukreibung gelernt werden konnte. Die moderne Theorie der festen Reibung geht von der Erkenntnis aus, daß die wahre Berührungsfläche zwischen zwei zusammengepreßten Körpern sehr viel kleiner ist als die scheinbare Fläche, weil die zwei Körper nur an verhältnismäßig wenigen erhabenen Punkten in Kontakt sind („Als ob man die Alpen umstürzte und auf den Himalaya setzte"), und daß in diesem Sinne selbst die bestbearbeiteten Flächen noch als rauh anzusehen sind. Im allgemeinen verschweißen sich die Körper an den Berührungsstellen und die Reibungskraft ist ein Maß der Arbeit, die notwendig ist, die so entstandenen Brücken zu zerreißen. Feste Reibung muß demnach stets Abnutzung im Gefolge haben.

Die Reibungskraft sollte also der wahren Berührungsfläche proportional sein, und von einfachen Annahmen ausgehend konnte das bekannte Gesetz abgeleitet werden, daß die Reibungskraft dem Normaldruck proportional ist; d. h., daß es einen konstanten Reibungskoeffizienten gibt. Für eine weitere Erörterung des Problems der festen Reibung sei auf das Buch von Bowden und Tabor (1) verwiesen.

Im folgenden soll eine Übersicht über die gegenwärtige Kenntnis der Kautschukreibung gegeben werden.

2. Allgemeines über die Kautschukreibung

Im Gegensatz zu festen Körpern hängt der Reibungskoeffizient des Kautschuks sowohl vom Druck, wie von der Geschwindigkeit ab. Er hat einen negativen Druckkoeffizienten, der im einzelnen von der Beschaffenheit der Reibfläche abhängt, und einen positiven Geschwindigkeitskoeffizienten, der jedoch nur bis zu Geschwindigkeiten von etwa 10 cm/sec gesichert ist. Bei höheren Geschwindigkeiten scheint der Reibungskoeffizient entweder konstant zu werden oder mit zunehmender Geschwindigkeit etwas abzunehmen. Diese Effekte werden in den folgenden Abschnitten eingehend behandelt; es sei aber hier bemerkt, daß es wegen des positiven Geschwindigkeits-Koeffizienten innerhalb der angegebenen Grenzen möglich ist, eine Kautschukprobe unter der Wirkung einer konstanten Tangentialkraft mit konstanter Geschwindigkeit gleiten zu lassen. Eine konstante Tangentialkraft kann in bekannter Weise mittels eines hängenden Gewichts und reibungsloser Rolle gesichert werden, und diese einfache Versuchsanordnung gibt für manche Zwecke die empfindlichsten Messungen.

*) Herrn Professor Dr. Rudolf Suhrmann zu seinem 60. Geburtstag am 9. März 1955 herzlichst gewidmet.

Reibungsmessungen sind berüchtigt wegen ihrer Unreproduzierbarkeit. Kautschuk bildet darin keine Ausnahme und hat außerdem noch einige Sonderheiten, die beim Experimentieren beachtet werden müssen. Fast alle vulkanisierten Kautschuke enthalten einige Prozent Weichmacher und vielleicht auch gewisse Vulkanisationsprodukte, die sich auf der Oberfläche ausscheiden, während des Gleitens die Reibfläche verunreinigen und deswegen die Resultate beeinflussen. Diese Schwierigkeiten können durch Extrahieren der Proben weitgehend umgangen werden. Eine Verunreinigung der Reibfläche kann auch auftreten, wenn Abrieb erfolgt und die Überbleibsel auf der Reibfläche liegen bleiben. Am störendsten ist jedoch die folgende Erscheinung, die in der Natur des Kautschuks zu liegen scheint. Wenn kein Abrieb stattfindet, so daß die Kautschukfläche während des Gleitens erhalten bleibt, dann nimmt die Reibungskraft während des Gleitens zu und wird erst konstant, wenn ein Reibweg von einigen cm zurückgelegt worden ist. Dieser Effekt, der die Messungen sehr langwierig machen kann, beruht wahrscheinlich darauf, daß sich die wahre Berührungsfläche während des Gleitens vergrößert. Wenn das Experiment bei konstanter Tangentialkraft ausgeführt wird, nimmt die Gleitgeschwindigkeit zunächst beträchtlich ab und wird auch erst nach einem Gleiten von einigen cm konstant, wie Kurve b der Abb. 1 zeigt. Kurve a, die vor der Kurve b aufgenommen wurde, zeigt, wie schwer es sein kann, den statischen Reibungskoeffizienten zu bestimmen, denn in diesem Falle stellte sich keine konstante Geschwindigkeit ein, sondern die Probe kam schließlich zur Ruhe, trotzdem die Anfangsgeschwindigkeit höher war als im Falle der Kurve a.

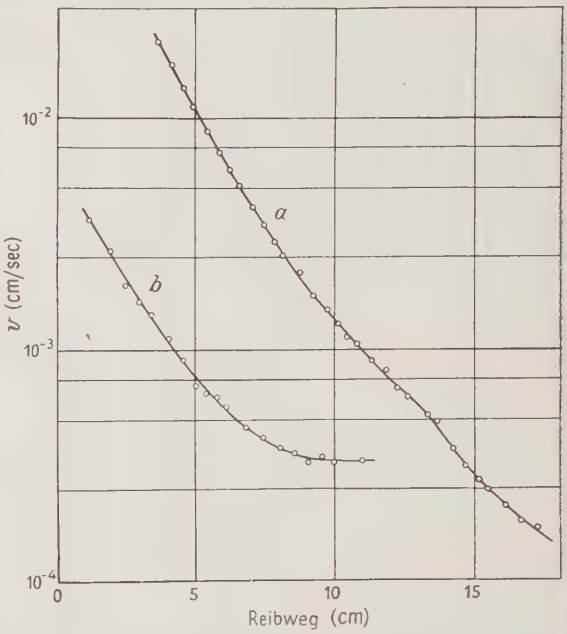


Abb. 1. Abnahme der Gleitgeschwindigkeit bei konstanter Tangentialkraft auf feingeschliffenem Glas, Schallamach (9).

3. *Die Druckabhängigkeit der Kautschukreibung*

Die Begriffe, die sich in der Erforschung der festen Reibung als fruchtbar erwiesen haben, können auch auf Kautschuk angewendet werden. Wenn eine Kautschukprobe auf einer glatten Reibfläche aufliegt, die viel härter ist als der Kautschuk, wird die wahre Berührungsfläche nur von der Abplattung der Unebenheiten auf der Kautschukoberfläche abhängen. Es sei angenommen, daß diese Unebenheiten in erster Näherung als eine Schar identischer Halbkugeln angesehen werden können, die so groß sind, daß mit ihnen verglichen die Reibfläche, z. B. Spiegelglas, ideal eben ist. Man kann dann das Problem der wahren Kontaktfläche mit Hilfe eines Modellexperiments angreifen, indem man eine große Halbkugel aus Kautschuk mit einer durchsichtigen Platte unter verschiedenen Drucken komprimiert und den Durchmesser der Berührungsfläche mißt (2). Die Ergebnisse solcher Experimente mit drei verschiedenen ungefüllten Vulkanisaten aus natürlichem Kautschuk sind in Abb. 2

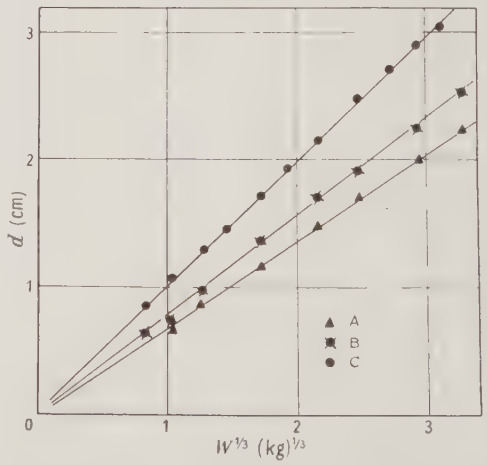


Abb. 2. Durchmesser der Berührungsfläche komprimierter Halbkugeln aus ungefülltem Naturkautschuk (Durchmesser 3,8 cm) als Funktion des Druckes. Moduln bei 300% Dehnung: A 50; B 21; C 6,4 kg/cm². Schallamach (2)

wiedergegeben, in der der Durchmesser der Berührungsfläche als Funktion der Kubikwurzel des Druckes aufgetragen ist. Diese Art der Darstellung ergibt Geraden, so daß das Resultat durch die Gleichung

$$d = \text{konst. } W^{1/3} \qquad [1]$$

beschrieben werden kann, in der d der Durchmesser und W die Drucklast ist. Es ist interessant, zu sehen, daß die Abplattung dieser hochelastischen Halbkugeln demselben Gesetz gehorcht, das von Hertz für kleine Abplattungen harter Kugeln abgeleitet worden ist, wonach

$$d = 1{,}65 \left(\frac{r\,W}{E}\right)^{1/3} \qquad [2]$$

ist. Darin bedeuten r den Radius und E den Elastizitätsmodul der Kugel.

Wird nun, wie in der Theorie der festen Reibung, angenommen, daß die Reibungskraft F der wahren Berührungsfläche proportional ist, dann folgt aus Gl. [1], daß

$$F = \text{const. } W^{2/3}, \qquad [3]$$

und die Druckabhängigkeit des Reibungskoeffizienten μ sollte durch den Ausdruck

$$\mu = \text{const. } W^{-1/3} \qquad [4]$$

gegeben sein. Die Konstanten in Gleichungen [3] und [4] enthalten einen Faktor, der Reibungskraft und wahre Berührungsfläche verknüpft und der die Dimension einer Oberflächenspannung hat.

Der experimentell gefundene Druckverlauf des Reibungskoeffizienten der drei Vulkanisate der Abb. 2 ist in Abb. 3 wiedergegeben. Die Kurven sind nach Gl. [4] mit einem solchen Wert der Konstanten berechnet worden, daß sie sich den Meßpunkten bestmöglich anpaßten. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist bei den zwei weicheren Proben verhältnismäßig gut; bei der härtesten der Proben liegen jedoch die Reibungskräfte bei kleinen Drucken unterhalb der theoretischen Werte. Wie werden diese Abweichungen am Ende dieses Abschnitts besprechen.

Wenn die Experimente auf höhere Drucke ausgedehnt werden, kann man nicht erwarten, daß Gl. [4] gültig bleibt; denn die Abplattung der Halbkugeln kann nicht unbegrenzt nach Gl. [1] erfolgen, sondern wird vermutlich mit zunehmendem Druck immer weniger zunehmen. Auf jeden Fall kann die wahre Berührungsfläche nicht größer werden als die scheinbare Berührungsfläche. Messungen des statischen Reibungskoeffizienten bei hohen Drucken sind von Thirion (3) gemacht worden, der der erste war, der die Druckabhängigkeit der Kautschukreibung systematisch untersuchte. Ein typisches Resultat, das sich auf ein ungefülltes Naturkautschukvulkanisat bezieht, ist in Abb. 4 wiedergegeben, die zeigt, daß oberhalb von etwa 3 kg/cm² der reziproke Reibungskoeffizient eine lineare Funktion des Druckes ist. Die Beziehung zwischen Druck und Reibung kann nach Thirion durch die Gleichung

$$1/\mu = a + bp \qquad [5]$$

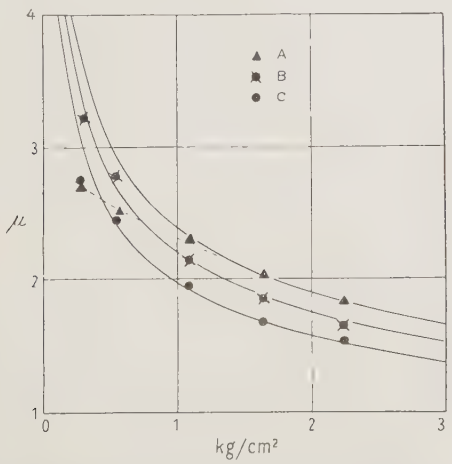


Abb. 3. Druckverlauf des Reibungskoeffizienten der drei Vulkanisate der Abb. 2 auf Spiegelglas, Geschwindigkeit $2{,}16 \cdot 10^{-3}$ cm/sec. Schallamach (2)

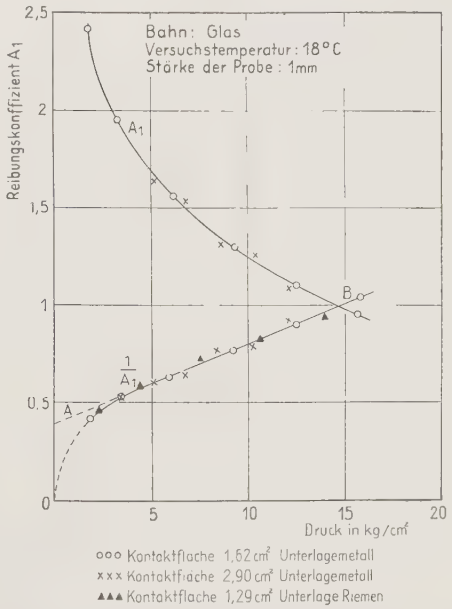


Abb. 4. Druckverlauf des statischen Reibungskoeffizienten eines ungefüllten Vulkanisats aus Naturkautschuk auf Glas. Thirion (3).

beschrieben werden, in der a und b Konstanten und p der spezifische Druck sind. Man sieht, daß bei genügend hohen Drucken das erste Glied auf der rechten Seite von Gl. [5] vernachlässigt werden kann, so daß dann die Reibungskraft konstant wird. Im Sinne der vorangehenden Betrachtungen bedeutet das, daß bei hohen Drucken die wahre Berührungsfläche konstant und unabhängig vom Druck wird, ein Resultat, das mit der vorgeschlagenen Theorie in Einklang steht.

Dynamische Reibungsmessungen sind von Denny (4) in einem sehr weiten Druckbereich mit gefüllten und ungefüllten Vulkanisaten aus Naturkautschuk und Kunstkautschuk ausgeführt worden. Diese Ergebnisse haben insofern beschränkte Gültigkeit, als sie nur auf geschmierten Flächen bestimmt wurden, wodurch natürlich der Absolutwert der Reibungskraft herabgesetzt wurde. Der Druckverlauf dürfte jedoch dadurch nicht wesentlich beeinflußt worden sein. Wie Abb. 5 zeigt, fand Denny, daß seine Resultate angenähert der Thirionschen Gleichung [5] folgten; darüber hinausgehend konnte er der Konstanten b in dieser Gleichung eine physikalische Bedeutung geben, indem er sie dem reziproken Kompressionsmodul E_o proportional setzte. Denny's Gleichung lautet dann

$$1/\mu A = (1 + 15\, p/E_o) \qquad [6]$$

wo p wieder der spezifische Druck und A eine Materialkonstante ist.

Es scheint somit festzustehen, daß die Reibungskraft des Kautschuks bei hohen Drucken konstant wird, während sie in einem mittleren Druckbereich der 2/3. Potenz des Druckes proportional ist. Beide Bereiche, die, wie gezeigt wurde, eine einfache physikalische Deutung haben, und das Übergangsgebiet zwischen ihnen können angenähert durch eine Gleichung vom Typ der Gleichung [5] beschrieben werden. Bei niederen Drucken, bei denen der Reibungskoeffizient konstant zu werden scheint, treten wahrscheinlich die folgenden Komplikationen auf. In der Ableitung der Gleichung [4] ist angenommen worden, daß alle Unebenheiten auf der Kautschukfläche identisch sind. In Wirklichkeit werden sie jedoch ihrer Größe nach statistisch verteilt sein, und bei niederen Drucken wird eine Probe nur auf ihren höchsten Unebenheiten ruhen. Wenn der Druck erhöht wird, werden die niedrigeren Unebenheiten erst nach und nach mit der Reibfläche in Kontakt kommen, und die wahre Berührungsfläche wird stärker mit zunehmendem Druck zunehmen, als man es nach Gleichung [1] erwarten würde. Dieser Effekt ist selbstverständlich um so größer, je härter das Material ist. Außerdem ist es schwierig, bei niederen Drucken eine makroskopisch gleichmäßige Auflage der Probe auf der Reibfläche zu sichern. Wenn z. B. die Probe an einer Stelle hohl aufliegt und der spezifische Druck dadurch örtlich variabel ist, verliert Gleichung [4] ihre Gültigkeit, und die Reibungsgesetze ändern sich in dem Sinne, daß der Reibungskoeffizient weniger vom Druck abhängt als im idealen Falle, wie im folgenden gezeigt wird.

Die voranstehenden Resultate gelten nur, wenn, wie gesagt, die Unebenheiten der Reibfläche gegenüber den Unebenheiten der Kautschukfläche vernachlässigt werden können. In der Praxis liegen die Verhältnisse meistens aber umgekehrt, da die Reibfläche, z. B. die Straße, viel unebener ist als die betreffende Kautschukoberfläche. Das Problem der Reibung auf einer rauhen Fläche kann ähnlich behan-

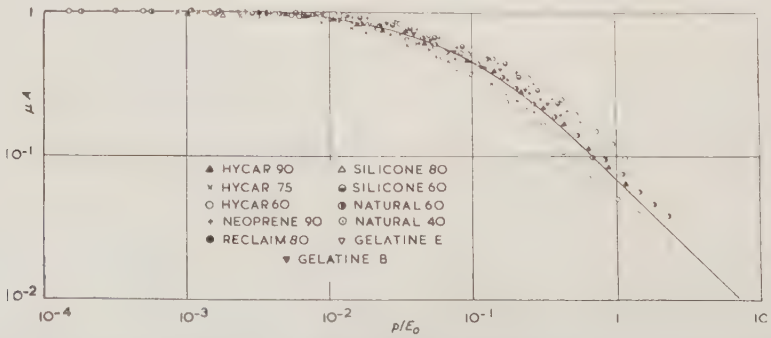


Abb. 5. Druckverlauf des dynamischen Reibungskoeffizienten auf einer mit Olivenöl geschmierten polierten Stahlfläche. Gleichung der Kurve: $1/\mu A = 1 + 15\, p/E_o$. Denny (4)

delt werden wie Reibung auf glatten Flächen, wenn man annimmt, daß die Unebenheiten der Straße in erster Annäherung als Halbkugeln angesehen werden können. Ein Modellexperiment kann dann ausgeführt werden, in dem eine durchsichtige, harte Halbkugel in eine ebene Kautschukfläche eingedrückt und der Durchmesser der Berührungsfläche bestimmt wird (5). Abb. 6 gibt die Resultate solcher Messungen mit sieben verschiedenen Kautschukmischungen wieder, die alle bis auf eine mit Ruß gefüllt waren. Der Durchmesser der Berührungsfläche ist, ähnlich wie im Fall der komprimierten Kautschukhalbkugeln, in erster Annäherung der Kubik-

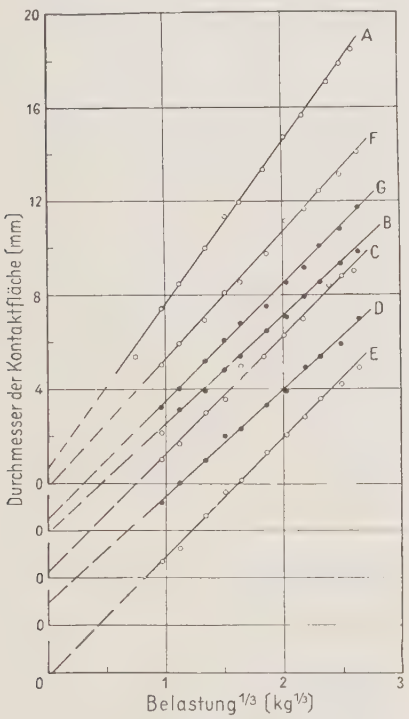


Abb. 6. Druckverlauf der Berührungsfläche zwischen vulkanisiertem Kautschuk und einer Kugel von 2,54 cm Durchmesser. Naturkautschuk mit A: keinem Füller; B: 50 Tl. Channelruß; C: 50 Tl. Furnaceruß; D: 50 Tl. Furnaceruß; E: 75 Tl. Fine Thermal Ruß; F: 130 Tl. aktivierter Kreide; G: Cold Rubber mit 50 Tl. Furnaceruß. Schallamach (5)

wurzel der Drucklast proportional und folgt deswegen auch der Hertzschen Gleichung [2]. Die Reibungskraft ist aber jetzt nicht dieser Kontaktfläche proportional; denn dieser Modellversuch soll ja nur die makroskopische Verformung der Kautschukoberfläche durch verhältnismäßig grobe Unebenheiten der Reibfläche vorstellen. Die wahre Kontaktfläche ist vielmehr die Gesamtheit aller mikroskopischen Berührungsflächen, die durch Abplattung der Unebenheiten auf dem Kautschuk innerhalb der makroskopischen Kontaktfläche zwischen Halbkugel und Kautschuk entstehen. Um diese zu bestimmen, muß man die spezifische Druckverteilung in der makroskopischen Berührungsfläche kennen. Wenn angenommen wird, daß die Hertzsche Theorie hier anwendbar ist, kann die Rechnung leicht durchgeführt werden und ergibt, daß für die Reibungskraft die Gleichung

$$f = \text{const. } W^{8/9} \qquad [7]$$

gilt (6, 7). Der Druckverlauf des Reibungskoeffizienten ist demnach

$$\mu = \text{const. } W^{-1/9} \qquad [8]$$

Es ergibt sich also, daß wegen der ungleichmäßigen Druckverteilung die Druckabhängigkeit des Reibungskoeffizienten auf rauhen Flächen weit weniger ausgeprägt sein sollte als auf glatten Flächen. Ein Vergleich der in Abb. 7 eingezeichneten Punkte mit den theoretischen Kurven, die mit passender Wahl der Konstanten nach Gl. [7] berechnet wurden, bestätigt diese Voraussage. Nur bei niederen Drucken sind die gemessenen Reibungswerte etwas zu klein, vermutlich, weil auch hier die

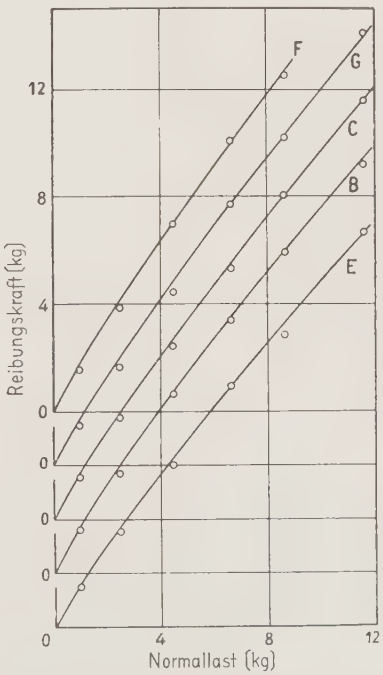


Abb. 7. Druckverlauf der Reibungskraft auf Granatpapier (Korngröße 0,17 mm). Geschwindigkeit 0,66 cm/sec. Proben wie in Abb. 6. Schallamach (5)

statistische Verteilung der Unebenheiten und der Granatkörner zur Geltung kommt.

Die soeben besprochenen Effekte haben das zunächst überraschende Ergebnis zur Folge, daß die Reibungszahlen des Kautschuks auf glatten Oberflächen höher sind, als auf rauhen Flächen. Als Beispiel hierfür mögen die folgenden Werte des Reibungskoeffizienten einer rußgefüllten Kautschukmischung auf geschliffenen Glasflächen verschiedener Rauhigkeit dienen; die obere Zahlenreihe gibt die Korngröße des Siliziumkarbids, mit der das Glas geschliffen wurde.

Korngröße, mm	Spiegelglas	0,042	0,067	0,141
Reibungszahl	2,79	1,48	1,36	1,21

4. Geschwindigkeits- und Temperaturabhängigkeit der Kautschukreibung

Die ersten Bestimmungen der Geschwindigkeits-Abhängigkeit der Kautschukreibung sind von Roth, Driscoll und Holt (8) an Laufflächenmischungen auf Glas vorgenommen worden, und eins ihrer typischen Resultate ist in Abb. 8 wiedergegeben. Die Kurven zeigen den anfänglichen Anstieg der Reibungskraft während des Gleitens, auf den im zweiten Abschnitt hingewiesen wurde und der das Gegenstück zu dem durch Abb. 1 veranschaulichten Geschwindigkeitsabfall bei konstanter Reibungskraft bildet. Die bei der Geschwindigkeit von 0,0001 cm/sec gefundene Abnahme der Reibungskraft ist nicht recht verständlich. Im übrigen sieht man, wie die Reibungskräfte mit zunehmender Geschwindigkeit langsam anwachsen. Diese langsame Zunahme der Reibungskraft hat zur Folge, daß, wenn man eine Probe durch eine konstante Tangentialkraft zum Gleiten bringt, kleine Änderungen der Tangentialkraft große Änderungen der Gleitgeschwindigkeit hervorbringen; ein großer Geschwindigkeitsbereich kann auf diese Weise leicht erforscht werden. Derartige Experimente sind mit extrahierten Proben aus ungefülltem Naturkautschuk bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen worden (9). Die auf Siliziumkarbid-Schleifleinen erhaltenen Resultate zeigt Abb. 9, in der der Logarithmus der Gleitgeschwindigkeit als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen ist. Die Tangentialkraft ist der Parameter der Kurvenschar. Alle Kurven sind in erster Annäherung Geraden, und die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit v kann durch die Gleichung

$$v = \text{const.}\, e^{-E/RT} \qquad [9]$$

beschrieben werden. Gleichungen dieser Art treten häufig in der Physik und in der physikalischen Chemie auf; das bekannteste physikalische Beispiel ist die Tem-

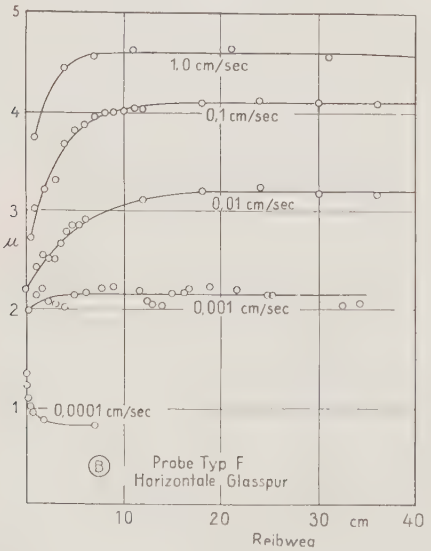


Abb. 8. Abhängigkeit der Reibungskoeffizienten einer Laufflächenmischung auf Glas von Geschwindigkeit und Reibweg. Roth, Driscoll und Holt (8).

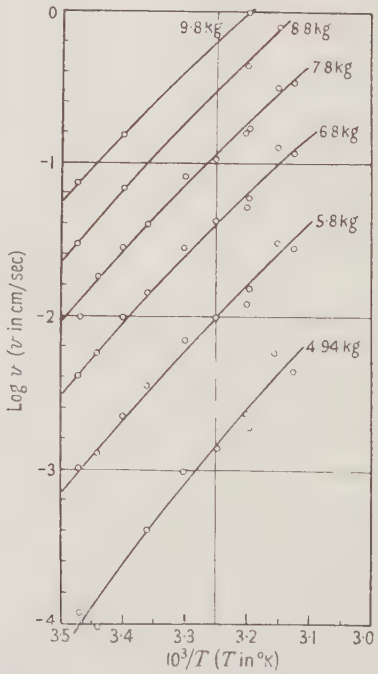


Abb. 9. Abhängigkeit der Gleitgeschwindigkeit von Temperatur und Reibkraft eines extrahierten Vulkanisats aus Naturkautschuk auf Siliziumkarbid-Leinen. Schallamach (9).

peraturabhängigkeit der Viskosität, wobei die Konstante E, die sog. Aktivierungsenergie, als Höhe der Potentialschwelle angesehen wird, die das Elementarteilchen überspringen muß, bevor es seinen Platz wechseln kann. Es ist deswegen vorgeschlagen worden (9), daß das Gleiten von Kautschuk als ein aktivierter Vorgang anzusehen ist, der dem Fließen ähnelt. Die Verhältnisse in der Berührungsfläche zwischen Kautschuk und Reibfläche sollten dann im mikroskopischen Maßstab denjenigen Verhältnissen entsprechen, die zwischen benachbarten Molekülschichten im laminaren Fließen herrschen. Im Gegensatz zu Newtonschen Flüssigkeiten ist jedoch die Geschwindigkeit der Tangentialkraft nicht proportional. Wenn man die Gleitgeschwindigkeit als Funktion der Tangentialkraft aufträgt, wie in Abb. 10, zeigt es sich, daß bei hohen Tangentialkräften die Geschwindigkeit angenähert nach einer Exponentialfunktion verläuft. Bei kleinen Tangentialkräften, die sich der statischen Reibungskraft nähern, fällt die Geschwindigkeit rapid ab. Es ist angenommen worden, daß diese Effekte darauf beruhen, daß die effektive Tangentialspannung, die viel höher ist als die Scherspannungen, die beim Fließen auftreten, das intermolekulare Potentialfeld beeinflußt, ähnlich, wie es Eyring für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten vorgeschlagen hat (10). Das zeigt sich deutlich in der Gleichung [10], mit der

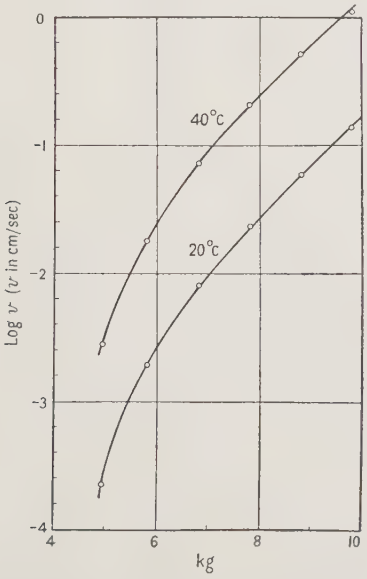


Abb. 10. Gleitgeschwindigkeit als Funktion der Tangentialkraft, Werte der Abb. 9 entnommen. Schallamach (9)

sich die Ergebnisse der Abb. 9 für den Bereich hoher Tangentialkräfte in einfacher Weise zusammenfassen lassen:

$$v = v_0 e^{-(E - \gamma F)/RT} \qquad [10]$$

v_0 und γ sind Konstanten. Die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie E beträgt ungefähr 16 kcal und hat somit dieselbe Größenordnung wie die Aktivierungsenergie anderer sog. Relaxationsvorgänge im Kautschuk. Im Falle der dielektrischen Relaxation beträgt sie z. B. ungefähr 17 kcal.

5. Der Oberflächenzustand des gleitenden Kautschuks

Die Theorie der Druckabhängigkeit der Kautschukreibung, die im dritten Abschnitt gebracht wurde, beruht auf Betrachtungen über die Abplattung der Unebenheiten. Während des Gleitens werden die Unebenheiten jedoch nicht nur gestaucht werden, sondern sollten auch geschert werden. Es ist möglich, diese Scherung experimentell nachzuweisen, wenn man elektrisch leitenden Kautschuk verwendet. Fast alle rußhaltigen Mischungen sind elektrisch leitend und haben die Eigenheit, daß ihr ursprünglich hoher Modul und ihre Leitfähigkeit durch Verformung wesentlich herabgesetzt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Rußteilchen im Kautschuk ein offenes Netz bilden, dessen Struktur während der Verformung weitgehend zerstört wird. Wenn also eine Scherung der Unebenheiten stattfindet, sollte sich dies beim Gleiten einer rußhaltigen Probe in einer Zunahme des elektrischen Widerstandes äußern. Das Experiment kann bequem ausgeführt werden, indem man die zweckmäßig auf einem Metallhalter montierte Probe über eine glatte Metall-Reibfläche zieht und den Widerstand zwischen Probe und Reibfläche bestimmt (11). Messungen dieser Art wurden mit einer typischen Laufflächen-Mischung, die 50 Teile Furnaceruß enthielt, während des Gleitens auf einer verchromten Messingfläche gemacht, und Abb. 11 zeigt den zeitlichen Verlauf der Reibungskraft, des Widerstandes, der aus verschiedenen Gründen mit Wechselstrom gemessen wurde, und den Verlauf des Reibwegs während des Gleitens. Der Apparat wurde zur Zeit Null eingeschaltet, aber wegen des Spiels in der Anordnung setzt sich die Probe etwas später in Bewegung; daraus erklärt sich der merk-

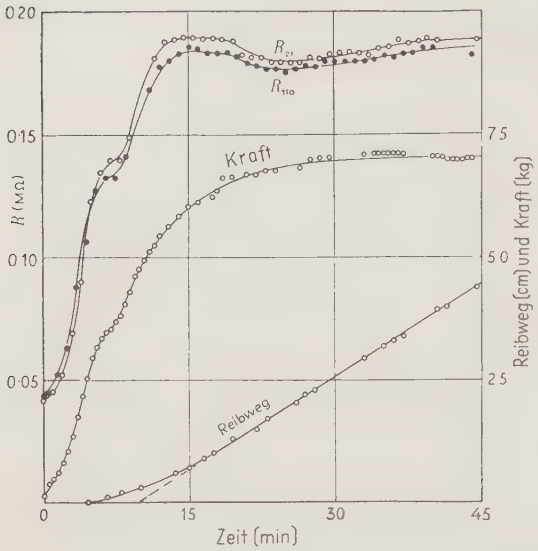


Abb. 11. Zunahme des elektrischen Widerstandes R einer rußhaltigen Kautschukprobe während des Gleitens auf einer spiegelverchromten Reibfläche. Geschwindigkeit 0,00216 cm/sec. Schallamach (11).

würdige Verlauf der Tangentialkraft, die natürlich erst zur Reibungskraft wird, wenn die Probe gleitet. Die Kurve der Reibungskraft verläuft dann ähnlich wie die Kurven der Abb. 8. Der Widerstand nimmt von Anfang an zu, verläuft angenähert parallel zur Reibungskraft und erreicht einen Grenzwert, der ungefähr viermal höher ist, als sein ursprünglicher Wert. Daß die Zunahme im wesentlichen der Verformung der Unebenheiten zuzuschreiben ist, läßt sich durch ein anschauliches Experiment beweisen. Legt man zwischen Probe und Gleitfläche eine Gleichspannung anstatt einer Wechselspannung an, dann findet sich praktisch der gesamte Spannungsabfall in der dünnen Schicht der Unebenheiten, da der Widerstand dort konzentriert ist, und die Feldstärke wird so hoch, daß sie eine merkliche elektrostatische Anziehungskraft zwischen Probe und Reibfläche zur Folge hat. Diese Anziehungskraft erhöht den Normaldruck und damit auch die Reibungskraft. Wie Abb. 12 zeigt, ist der Effekt selbst bei mäßigen Spannungen beträchtlich. Die Gleichspannung wurde angelegt, nachdem die Reibungskraft ihren normalen Wert erreicht hatte, und bewirkte eine sofortige Zunahme der Reibungskraft. Der Anstieg der Reibungskraft ist jedoch zeitabhängig, weil er wohl mit langsamen elektrolytischen Vorgängen im Kautschuk Hand-in-Hand geht.

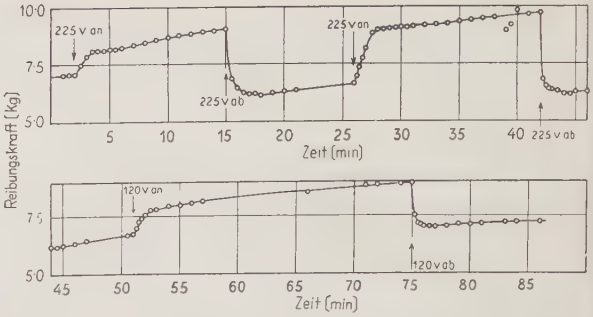


Abb. 12. Zunahme der Reibungskraft einer rußhaltigen Probe nach Anlegen einer Gleichspannung zwischen Probe und Metall-Reibfläche. Schallamach (11).

Was immer die Einzelheiten des Prozesses sind, zeigen diese Versuche unmittelbar, daß die Deformation der Unebenheiten innig mit der Reibung verbunden ist, und daß im Falle gefüllter Mischungen der physikalische Zustand der Kautschuk-Schicht, die mit der Reibfläche in Kontakt ist, verschieden ist von dem, der die Probe makroskopisch charakterisiert.

6. Schlußbemerkungen

Die Anschauungen, die hier vorgetragen worden sind, scheinen somit ein in großen Zügen widerspruchsfreies Bild der Kautschukreibung zu geben und einen Ausgangspunkt für die weitere Forschung zu bieten. Die Frage nach dem Absolutwert der Reibungskraft steht z. B. noch weit offen. Nach der Theorie sollte erwartet werden, daß unter anderweitig gleichen Bedingungen die Reibungskräfte mit zunehmendem Modul der Mischungen abnehmen. Die Kurven der Abb. 3, Denny's empirische Formel [6] und auch die von Weinbrenner und Ecker (12) veröffentlichten Ergebnisse weisen aber einen gegenteiligen Befund auf; die von Ratner und Sokolskaya (13) gefundenen Werte des statischen Reibungskoeffizienten gefüllter Mischungen zeigen, daß dieser Reibungskoeffizient mit zunehmendem Füllergehalt, d. h. mit zunehmendem Modul, abnimmt. Wie weit dieser Mangel an Übereinstimmung zwischen verschiedenen Verfassern experimentellen Unzulänglichkeiten zuzuschreiben ist und inwiefern er auf Unterschiede der Oberflächenenergie bei verschiedener Rezeptur zurückzuführen ist, ist offensichtlich ohne weitere Experimente nicht zu entscheiden.

In diesem Zusammenhang ist auch zu bemerken, daß Ratner und Sokolskaya die Druckabhängigkeit des statischen

Reibungskoeffizienten durch die Gleichung

$$\mu = \mu_\infty + \frac{B}{W} \qquad [11]$$

beschreiben. Die Konstante B hängt nur vom Kautschuk ab. Im Gegensatz zu Gleichungen [5] und [6] erreicht der durch diese Gleichung gegebene Reibungskoeffizient bei hohen Drucken einen endlichen Grenzwert μ_∞, der nach Ratner und Sokolskaya nur von der Natur der Reibfläche abhängt. Die Autoren scheinen vorzuschlagen, daß bei der Kautschukreibung außer intermolekularen Kräften noch ein Hindernisfaktor ins Spiel kommt, eine Vermutung, die übrigens auch von Denny (4) für Reibung auf rauhen Flächen ausgesprochen worden ist.

Alle hier besprochenen Mechanismen, die bei der Kautschukreibung eine Rolle spielen sollen, lassen Abrieb vollständig außer acht und stehen darin im schroffen Gegensatz zur Theorie der festen Reibung. Nach den Ausführungen des vierten Abschnitts liegt der Ursprung der Reibungskraft beim Kautschuk ja nicht in mechanischer Material-Zerstörung, sondern in einem irreversiblen Vorgang, der dem viskosen Fließen verwandt ist. Bei Reibung auf Spiegelglas ist es auch wirklich nicht möglich, einen meßbaren Abrieb festzustellen. Abrieb kann aber trotzdem als Folge der Reibung auftreten, wenn während des Gleitens örtliche Spannungskonzentrationen auf dem Kautschuk auftreten. Auf solchen Vorstellungen ist eine einfache Theorie des Kautschukabriebs aufgebaut worden (5), die den Tatsachen verhältnismäßig gut gerecht wird.

Zusammenfassung:

Es wird eine Übersicht über die gegenwärtige Kenntnis der Kautschukreibung gegeben. Insbesondere werden die Mechanismen erläutert, die zur Erklärung der Druck-, Geschwindigkeits- und Temperaturabhängigkeit der Kautschukreibung herangezogen worden sind.

Schrifttum

1) Bowden, F. P. und Tabor, D. The Friction and Lubrication of Solids (Oxford 1950).
2) Schallamach, A., Proc. Phys. Soc. B. **65**, 657 (1952).
3) Thirion, P., Rev. Gen. Caout. **23**, 101 (1946).
4) Denny, D. F., Proc. Phys. Soc. B. **66**, 721 (1953).
5) Schallamach, A., Proc. Phys. Soc. B. **67**, 883 (1954).
6) Lincoln, B., Brit. J. Appl. Phys. **3**, 260 (1952).
7) Lodge, A. S. und H. G. Howell, Proc. Phys. Soc. B. **67**, 89 (1954).
8) Roth, F. L., R. L. Driscoll und W. L. Holt, J. Res. Nat. Bur. Stand. **28**, 439 (1942).
9) Schallamach, A., Proc. Phys. Soc. B. **66**, 386 (1953).
10) Eyring, H., J. Chem. Phys. **4**, 283 (1936).
11) Schallamach, A., Proc. Phys. Soc. B. **66**, 817 (1953).
12) Weinbrenner, E., und R. Ecker, Kautsch. u. Gummi **6**, WT 42 (1953).
13) Ratner, S. B., und V. D. Sokolskaya, Ber. Akad. Wiss. UDSSR. **86**, 121 (1952).

Die Viskosität und die Rolle der Thermodynamik bei rheologischen Flüssigkeiten

Von F. Schultz-Grunow (Aachen)

(Eingegangen am 19. März 1955)

In der einfachsten laminaren Scherbewegung, die in einem von zwei parallelen Platten gebildeten Flüssigkeitsspalt herrscht, wenn die Platten gegeneinander geradlinig bewegt werden, besteht bei vielen Flüssigkeiten, den sogenannten Newtonschen, ein linearer Zusammenhang zwischen der in der Flüssigkeit, in Parallelebenen zu den Platten auftretenden Schubspannung und der Schergeschwindigkeit

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \qquad [1]$$

Der Proportionalitätsfaktor wird als Viskosität oder Zähigkeit bezeichnet. Wie in der Hydrodynamik (1) gezeigt, läßt sich diese Abhängigkeit erweitern auf eine lineare Beziehung zwischen dem Spannungs- und Formänderungstensor, so daß [1] den Rang eines Gesetzes hat.

Die hochzähen Flüssigkeiten zeigen aber in der Regel Abweichungen, indem in der einfachen Scherströmung diese Zähigkeit keine Konstante ist, sondern selbst von einer der beiden Größen, die sie in Beziehung setzt, abhängt, und außerdem in der Gleitrichtung Zugspannungen (Weißenbergeffekt (2)) auftreten. Die erste Erscheinung schrieb man einer Änderung der molekularen Struktur der Flüssigkeit durch die Scherbewegung zu, wie die Bezeichnung „Strukturviskosität" für gewisse Abhängigkeiten der Zähigkeit von der Schergeschwindigkeit lehrt. Die zweite Erscheinung versuchte man theoretisch zu

erklären durch erweiterte Annahmen (3, 4) über den Zusammenhang zwischen Formänderungsgeschwindigkeits- und Spannungstensoren, allerdings unter der Annahme, beide Tensoren seien koaxial. Es ist zu erwähnen, daß die Annahme koaxialer Tensoren nicht gerechtfertigt erscheint, denn eine einmal durch die Scherbewegung verursachte Anisotropie des Molekularfeldes, die sich in der Spannung zeigt, kann nicht, wie in der beweglicheren Newtonschen Flüssigkeit, augenblicklich wieder verschwinden, sondern wirkt mehr oder weniger lange nach. Aber trotzdem ist es wertvoll, die aus dieser konkreten Annahme theoretisch sich ableitenden Fließerscheinungen kennenzulernen.

Indem Pawlowski die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Schergeschwindigkeit als das Reibungsgesetz der Rheologie ansieht, stellt er unter Hinzuziehung der Thermodynamik (5) und eines Helmholtzschen Prinzips (6) dieses Reibungsgesetz als durch ein Variationsproblem bestimmt hin. Hieran und an der Erweiterung der Beziehung zwischen Spannungs- und Formänderungsgeschwindigkeits - Tensor durch Rivlin (4) ist Kritik zu üben.

Die Erweiterung der Abhängigkeit des Spannungs- vom Formänderungsgeschwindigkeitstensor besteht darin, daß man die Dissipation, d. h. die sekundlich und je Volumeneinheit durch Reibung in Wärme verwandelte Arbeit der Kräfte an einem Volumteilchen der zweiten und dritten Invarianten des Formänderungsgeschwindigkeitstensors proportional setzt (4). In der Tat ist bei inkompressiblen Flüssigkeiten die erste Invariante Null und hängt die Dissipationsfunktion D bei Newtonschen Flüssigkeiten linear von der zweiten Invarianten K_2 ab in der Form (1)

$$D = -4\,\eta\,K_2 \qquad [2]$$

Wenn u, v, w die Formänderungsgeschwindigkeiten in den drei Koordinatenrichtungen x, y, z, die Indizes x, y, z partielle Ableitungen nach diesen Koordinaten bedeuten und zur Abkürzung die Größen

$$a = u_x,\quad b = v_y,\quad c = w_z,\quad f = w_y + v_z,\quad g = u_z + w_x,\quad h = v_x + u_y$$

eingeführt werden, so besteht der Ausdruck (1)

$$K_2 = b\,c + c\,a + a\,b - \frac{1}{4}(f^2 + g^2 + h^2).$$

K_2 ist eine negative Größe, und zwar unabhängig von den Vorzeichen der Ableitungen der Formänderungsgeschwindigkeiten, da K_2 eine gerade, nämlich quadratische Funktion dieser Größen ist. Die Dissipation ist daher stets positiv, wie sie es sein muß, wenn mechanische Energie durch Reibung vernichtet wird. Die Erweiterung formuliert sich nach Rivlin (4), wenn K_3 die dritte Invariante bezeichnet,

$$D = -4\,\eta\,K_2 + 6\,\eta'\,K_3,$$

in welchem Ausdruck η' ebenso wie η eine Stoffkonstante bedeutet. Es besteht der Ausdruck (1)

$$K_3 = a\,b\,c + \frac{1}{4}(f\,g\,h - a\,f^2 - b\,g^2 - c\,h^2).$$

K_3 ist also in den Ableitungen der Formänderungsgeschwindigkeiten ungerade, so daß das Rivlinsche Zusatzglied auch negativ sein kann, was so viel bedeutet, daß es dann ein Spender mechanischer Energie aus Reibung ist. Das widerspricht aber offensichtlich dem zweiten Hauptsatz.

Ein ähnlicher thermodynamischer Fehler wird von Pawlowski begangen, indem er irgendeine Abhängigkeit der Zähigkeit von der Schergeschwindigkeit ansetzt und es unterläßt, ungerade Funktionen auszuschließen. In der einfachen Scherströmung ist die Dissipation

$$D = \tau\,\dot{\gamma}$$

und mit [1]

$$D = \eta\,\dot{\gamma}^2,$$

so daß D auch hier im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz negativ werden kann, wenn η eine ungerade Funktion von $\dot{\gamma}$ ist. Das gleiche gilt für seinen offenbar in Analogie zur Newtonschen Flüssigkeit gewählten Ansatz mit einer von den Deformationsgeschwindigkeiten abhängigen Zähigkeit

$$D = -4\,\eta\,(\gamma)\,K_2 \qquad [3]$$

wenn $\eta\,(\dot{\gamma})$ eine ungerade Funktion der Ableitungen der Deformationsgeschwindigkeiten ist.

Die Dissipation ist als Reibungsarbeit von Kräften durch (1)

$$D = p_{xx}\,u_x + p_{xy}\,v_x + p_{xz}\,w_z + p_{yx}\,u_y + p_{yy}\,v_y + p_{yz}\,w_y + p_{zx}\,u_z + p_{zy}\,v_z + p_{zz}\,w_z \qquad [4]$$

gegeben, unabhängig von der Art der Flüssigkeit. Die Spannungen sind hier mit p bezeichnet. Ihr erster Index bedeutet die Normalenrichtung des Flächenelements, in dem sie wirken, der zweite die Richtung der Spannung. Nur für die Newtonsche Flüssigkeit hat sich, indem man [1] in [4] einführt, der Ausdruck [2] ergeben. Wenn nun

η selbst von den Deformationsgeschwindigkeiten abhängen soll, dürfte es zumindest nur in speziellen Fällen möglich sein, durch mathematische Umformungen auf die Produktform [3] zu kommen. Umgekehrt müßte, wenn man [3] Allgemeingültigkeit zuschreibt, erst nachgewiesen werden, daß für die Schubspannung τ der Ausdruck [1] besteht, denn die Dissipation und die Spannungen bedingen sich, wie aus [1, 4] zu ersehen ist, gegenseitig.

Was die Anwendung eines Helmholtzschen Prinzips durch Pawlowski anbelangt, so ist damit ein von Helmholtz herrührender Satz gemeint, wonach die Bewegung einer Newtonschen Flüssigkeit so verläuft, daß die Dissipation ein Minimum ist. Der Satz ist eine Folgerung aus den Bewegungsgleichungen für den Grenzfall verschwindender Trägheitskräfte (7). Ein Zusatz besagt, daß er unabhängig von den Bewegungsgleichungen gilt, wenn nur die Reibungskräfte ein Potential besitzen. Aber außer den trivialen Fällen eines konstanten Potentials (Potentialströmung, Strömungen mit konstanter Drehung, Couette-Strömung) gibt es nur eine einzige Strömung, bei der die Reibungskräfte ein Potential besitzen (8), nämlich die Poiseuille-Strömung. Weil also der Helmholtzsche Satz nur eine Gleichgewichts- oder kinematische Aussage ist, die lediglich in Spezialfällen für die Newtonsche Flüssigkeit besteht, ist es unzulässig, diesen Satz zu einem Prinzip zu erheben weder für Newtonsche Flüssigkeiten noch gar für rheologische. Umgekehrt kann sich aus der Annahme der Gültigkeit des Helmholtzschen Prinzips nicht die allgemeine Bewegungsgleichung der Newtonschen Flüssigkeit herleiten lassen. Wenn dies Pawlowski doch gelingt (6), so kann dies nur an einem Rechenfehler liegen. Trotz dieser Unzulänglichkeiten ergeben sich bei den einzigen Anwendungen auf die Kapillar- und Couette-Strömung keine Widersprüche, weil es sich hier um die trivialen Fälle handelt, in denen sich die Schubspannungsverteilung bereits aus einer Gleichgewichtsbedingung ergibt und unbewußt doch der Fall der Newtonschen Flüssigkeit behandelt wird, weil der nur für diese Flüssigkeit bestehende, in den Formänderungsgeschwindigkeiten quadratische Ausdruck für die Dissipation eingeführt wird.

Es mag schwierig sein zu entscheiden, ob ein Vorgang mechanisch oder thermodynamisch ist, aber aus der an sich richtigen Feststellung, daß der Satz von Helmholtz für rheologische Flüssigkeiten nicht gilt, zu schließen (5), die Mechanik reiche nicht aus zur Beschreibung rheologischer Vorgänge, und es müsse daher die Thermodynamik hinzugenommen werden, ist bei der beschränkten Gültigkeit dieses Satzes zumindest nicht ausreichend, um so mehr, als später durch eine willkürliche Erweiterung des Satzes ohne Thermodynamik die gleichen Schlußfolgerungen (6) wie mit der Thermodynamik erhalten werden.

Dessen ungeachtet besteht die thermodynamische Beziehung, die Pawlowski ableitet, zu Recht, jedoch muß sie noch etwas weiter geführt werden, um sie verstehen zu können. Wenn U die innere Energie, K die kinetische Energie des Körpers, A_a die Arbeit der äußeren Kräfte am Körper, Q die ihm zugeführte Wärme bedeutet, so liefert der erste Hauptsatz für die in einem Zeitteilchen dt ausgetauschten Energiebeträge die Beziehung

$$d A_a + d Q = d K + d U. \qquad [5]$$

Bezeichnet man mit A_i die Arbeit der Schnittkräfte am Volumenelement, so zerfällt diese in den Teil A_{i1}, der der Vermehrung der kinetischen Energie und der Kompensierung der Arbeit der äußeren Kräfte dient, und den Teil A_{i2}, der durch Reibung in die Wärmemenge Q verwandelt wird:

$$A_i = A_{i1} + A_{i2}$$

oder

$$A_i = A_{i1} + Q'. \qquad [6]$$

Ferner hat man den Energieansatz der Mechanik

$$d K = d A_a + d A_{i1} \qquad [7]$$

Aus beiden Energiesätzen (5,7) ergibt sich

$$d U + d A_{i1} = d Q.$$

Ferner den 2. Hauptsatz

$$T d S \geq d Q + d Q'$$

eingeführt, ergibt

$$d U - T d S \leq - d A_{i1} - d Q',$$

oder, wenn man die freie Energie $F = U - TS$ einführt, für eine isotherme Zustandsänderung

$$d F + d Q' \leq - d A_{i1} \qquad [8]$$

An Stelle von $- dA_{i1}$ steht bei Pawlowski lediglich $d(A_a - K)$, da er den Energiesatz der Mechanik [7] nicht berücksichtigt.

Nun [6] in [8] eingeführt, bekommt man

$$d F + d A_i \leq 0,$$

was die einfache Tatsache ausdrückt, daß im reversiblen Fall die Arbeitsleistung der inneren Kräfte stets durch eine entsprechende Änderung der freien Energie kompensiert wird und bei Zulassung irreversibler Vorgänge jener Zustand am stabilsten ist, in dem $F + A_i$ ein Minimum besitzt.

Pawlowski stellt ein Variationsproblem für den Fließvorgang auf, indem er die rechte Seite von [8] Null setzt. Nach unserer Herleitung bedeutet dies aber $dA_{i1} = 0$, d. h. die aus den Spannungen resultierenden inneren Kräfte sollen nur Reibungsarbeit leisten und keine Arbeit, die die kinetische Energie erhöht oder die Arbeit äußerer Kräfte kompensiert. Diese Einschränkung ist ebenfalls unzulässig. Daran kann auch die Berufung auf das Wirkungsprinzip der Dynamik nichts ändern, um so mehr, als, wie oben bemerkt, der Energiesatz der Dynamik unberücksichtigt blieb.

Aus einem thermodynamischen Potential läßt sich, wenn es als Funktion sämtlicher, den mechanischen und thermodynamischen Zustand kennzeichnender Parameter gegeben ist, der Zusammenhang zwischen Temperatur, Spannung und Formänderung herleiten. Die Kautschukelastizität ist ein Beispiel. Bei zähen Flüssigkeiten liegt aber der thermodynamisch uninteressante Fall der ausschließlichen Verwandlung mechanischer Energie in Wärme, nämlich durch Reibung, vor. Weder mechanisch noch thermodynamisch sind diese Flüssigkeiten in der Lage, Arbeit zu speichern und diese später nach außen abzugeben. Die Bedeutung der freien Energie, nämlich anzugeben, welcher Teil der Energie verwandelbar ist, kann daher nicht zur Geltung kommen. Auf etwaige Phasengleichgewichte der Flüssigkeiten, wenn man etwa die Thixotropie als eine zweite Phase auffassen will, ist die Thermodynamik auch nicht anwendbar, da diese Gleichgewichte temperaturunabhängig sind, d. h. nicht durch Wärmezufuhr, sondern nach aller Erfahrung sich nur mechanisch, nämlich durch Änderung des Spannungszustandes ändern. Daß die Wirkung der molekularen Struktur auf den Fließvorgang ohne Thermodynamik, d. h. ohne den zweiten Hauptsatz, vollständig erfaßt wird, zeigen übrigens die Fließformeln, die Prandtl (9) und Eyring (10) aus konkreten Vorstellungen über das molekulare Geschehen während des Fließens hergeleitet haben.

Schließlich kann noch gezeigt werden, daß der Begriff einer veränderlichen Viskosität das Verständnis von Fließvorgängen eher hindert als fördert. Diese Annahme ist nur zulässig, wenn es sich um den rechnerischen Vergleich einer rheologischen mit einer Newtonschen Flüssigkeit in einem bestimmten Fall handelt. Eine physikalische Aussage über die Flüssigkeit kann aus diesem Vergleich nicht gezogen werden, weil der äquivalenten Viskosität, die ein reiner rechnerischer Wert ist, nicht die Bedeutung einer physikalischen Größe gegeben werden darf. Eine physikalische Größe kann diese Viskosität auch nicht sein, weil es dem Sinn einer physikalischen Größe, die einen Stoff kennzeichnen soll, widerspricht, wenn man dieser Größe eine Abhängigkeit von einer der beiden Größen, die sie in Beziehung setzt, gibt. Mit der Schreibweise

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}$$

hat man in der Tat weniger, als wenn man

$$\tau = \tau(\dot{\gamma}) \qquad [9]$$

schreibt, also lediglich eine Abhängigkeit der Schubspannung von der Schergeschwindigkeit ansetzt. Es bedeutet reine Willkür, einen Faktor $\dot{\gamma}$ abzuspalten und den Rest als Viskosität zu bezeichnen.

Wegen der Forderung, daß jede physikalische Aussage vom Maßsystem unabhängig sein muß, lassen sich in [9] zwei physikalische Konstanten A, C einführen, die die Schubspannung und die Schergeschwindigkeit dimensionslos machen und daher die gleichen Dimensionen wie diese haben. Man hat also die Abhängigkeit

$$\frac{\tau}{A} = f\left(\frac{\dot{\gamma}}{C}\right).$$

Es gibt Meßmethoden, die die Funktion f, d. h. die Fließformel und dann die Konstanten A, C zu bestimmen gestatten (11, 12). Trotz der Konstanz von A, C ergibt sich eine mit der Schergeschwindigkeit veränderliche äquivalente Zähigkeit, wie unter Verwendung der Prandtlschen Fließformel Prandtl und Vandrey es für die Rohrströmung (13) gezeigt haben und wie es später auch für die Couette-Strömung (12) gezeigt wurde.

Nur in dem Fall, daß die Funktion f linear ist, also im Falle der Newtonschen Flüssigkeit, lassen sich die Konstanten A, C zusammenfassen

$$\tau = \frac{A}{C}\gamma$$

zur Zähigkeit

$$\eta = \frac{A}{C}$$

als reelle physikalische Stoffgröße, wie der Vergleich mit dem Newtonschen Reibungsgesetz [1] zeigt.

Man kommt zu dem paradoxen Ergebnis, daß nur Newtonsche Flüssigkeiten eine Zähigkeit besitzen, dagegen die hochzähen Flüssigkeiten keine. Damit soll natürlich nur die Tatsache beleuchtet werden, daß man eine nicht-Newtonsche Flüssigkeit nicht durch eine Stoffgröße, die nur für Newtonsche Flüssigkeiten gültig ist, physikalisch beschreiben kann.

Zusammenfassung

Einige Ansätze für rheologische Flüssigkeiten, die sich auf eine Erweiterung des Viskositätsbegriffes und Minimalprinzips beziehen, und der Begriff der Viskosität werden kritisch beleuchtet.

Schrifttum

1) Lamb, H., Lehrbuch der Hydrodynamik, deutsch von E. Helly, 2. Aufl., S. 646—655 (Leipzig und Berlin 1931).
2) Weißenberg, K., Abh. Preuß. Akad. Wiss. **1931**, Nr. 2, und Nature **159**, 310 (1947).
3) Reiner, M., Amer. J. Math. **67**, 350—362 (1945).
4) Rivlin, R. S., Proc. Roy. Soc. A **193**, 260—281 (1948).
5) Pawlowski, J., Kolloid-Z. **131**, 11—18 (1953).
6) Pawlowski, J., Kolloid-Z. **138**, 6—11 (1954).
7) Lamb, H., l. c., S. 699—700.
8) Görtler, H. und K. Wieghardt, Math. Z. **48** 247—250 (1942).
9) Prandtl, L., Z. angew. Math. u. Mech. 8, 85—106 (1928).
10) The Chemistry of large Molecules, Herausgegeben von R. E. Burk und Oliver Grummit, Beitrag von A. Tobolsky, R. E. Powell und H. Eyring, 125—190 (New York 1943).
11) Rabinowitsch, B., Z. phys. Chem. A **145**, 1—26 (1929).
12) Schultz-Grunow, F. und H. Weymann, Kolloid-Z. **131**, 61—66 (1953).
13) Prandtl, L. und Fr. Vandrey, Z. angew. Math. Mech. Bd. **30**, 169—174 (1950).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig

Dielektrophorese in Flüssigkeiten

A. Lösche und H. Hultschig

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 18. März 1955)

Einleitung

Inhomogene elektrische Felder üben auf Dielektrika eine Kraft aus. Dieser Effekt ist makroskopisch meßbar und kann — in Analogie zur Quinckeschen Steighöhenmethode für Magnetfelder — nach Greinacher (1) zur Messung der elektrischen Feldstärken oder der DK benutzt werden. Eine derartige Kraft wird auch am Einzelmolekül angreifen, das in ein Medium anderer Dielektrizitätskonstanten eingebettet ist, und in Flüssigkeiten zu einer Wanderung führen. Diese Erscheinung wollen wir in Anlehnung an Pohl (2) als „Dielektrophorese" bezeichnen. Die dadurch entstehenden Konzentrationsänderungen wurden das erstemal von F. H. Müller (3) im Rahmen allgemeinerer Betrachtungen über dielektrische Polarisation von Flüssigkeiten in ungleichförmigen Feldern quantitativ berechnet; über die experimentelle Ausnutzung dieses Effektes ist bis jetzt wenig bekannt.

In der vorliegenden Arbeit werden die Grundgleichungen der Dielektrophorese für einige experimentell wichtige Spezialfälle gelöst. Man gewinnt auf diese Weise einen neuen Weg zur Untersuchung des Verhaltens flüssiger Dielektrika. Darüber hinaus hat man noch die Möglichkeit, in gewissen Fällen auf den Polymerisationsgrad von Hochpolymeren zu schließen.

Die durch diese Konzentrationsänderungen hervorgerufenen Kapazitätsänderungen geeignet gebauter Meßzellen werden berechnet. Im experimentellen Teil werden die Meßanordnung sowie die in verschiedenen Kunststofflösungen gewonnenen Ergebnisse mitgeteilt.

1. *Ableitung der Grundgleichungen der Dielektrophorese*

Wir bringen die zu untersuchende Substanz in eine Meßzelle, etwa einen Zylinderkondensator geeigneter Dimension, in der durch Anlegen einer Gleichspannung ein inhomogenes Feld erzeugt werden kann. Die auf die einzelnen Moleküle wirkende dielektrische Kraft k_d wird eine Wanderung hervorrufen, deren Geschwindigkeit durch die Reibungskraft k_r bestimmt wird. Gleichzeitig wird eine Konzentrationsänderung auftreten, der eine durch die Wärmebewegung bedingte Rückdiffusion entgegenwirkt. Wir können diese Diffusion einem chemischen Potential zuschreiben

und bezeichnen die dadurch auf das Einzelmolekül wirkende Kraft als osmotische Kraft k_{os}. Die sich nach dem Einschalten des inhomogenen Feldes einstellenden Verteilungen werden von den drei genannten Kräften abhängen, deren Berechnung wir uns zunächst in Anlehnung an F. H. Müller (3) zuwenden wollen.

Die einzelnen Teilchen sollen ungeladen sein, also lediglich Dipol- und höhere Momente besitzen. Im Mittelpunkt der Einzelteilchen wirke die elektrische Feldstärke $\mathfrak{F}$, deren Gradient in Richtung der x-Achse eines geeignet mit der Versuchszelle verbundenen Koordinatensystems $\partial\mathfrak{F}/\partial x$ ist. Dann findet durch Wechselwirkung zwischen dem Dipolmoment μ und $\mathfrak{F}$ und zwischen dem Quadrupolmoment und $\partial\mathfrak{F}/\partial x$ eine Orientierung statt; der letztgenannte Effekt ist so gering, daß er vernachlässigt werden kann. Das sich in Richtung der örtlichen Feldstärke einstellende mittlere Dipolmoment können wir daher

$$\mathfrak{p} = \alpha \cdot \mathfrak{F} = \left(\beta + \frac{\mu^2}{3\,kT}\right) \cdot \mathfrak{F} \qquad [1]$$

schreiben. Da $\mathfrak{F}$ ein Gleichfeld ist, lassen wir Relaxationseffekte in $\mathfrak{p}$ außer acht; ferner mögen in $\mathfrak{F}$ auch alle durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen bedingten Abweichungen vom außen angelegten Feld enthalten sein.

Die Meßzelle soll so beschaffen sein, daß $\mathfrak{F}$ und $\partial\mathfrak{F}/\partial x$ parallel sind (was z. B. in einem Zylinderkondensator erfüllt ist); dann ist die im Mittel auf das Einzelteilchen wirkende ponderomotorische Kraft mit [1]

$$k_d = \mathfrak{p} \cdot \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} = \alpha \cdot \mathfrak{F} \cdot \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial c}. \qquad [2]$$

Für die Reibungskraft können wir in erster Näherung den Ansatz

$$k_r = v \cdot R \qquad [3]$$

verwenden. Wären die Teilchenabmessungen (Radius r_o) groß gegenüber denen der umgebenden Lösungsmittelmoleküle, so könnte (nach Stokes)

$$R = 6\pi\eta \cdot r_o \qquad [4]$$

gesetzt werden; i. a. werden wir jedoch für η nicht die makroskopisch meßbare Viskosität einsetzen können, sondern, wie die einfache Debyesche Theorie der Relaxationsvorgänge bereits zeigt, einen davon etwas abweichenden Wert.

Bei einer Konzentration von n Teilchen pro Volumeneinheit können wir dem gelösten Stoff einen osmotischen Druck $P_{os} = n \cdot k \cdot T$ zuschreiben. Ein Konzentrationsgefälle $\partial n/\partial x$ ruft daher im Mittel auf das Einzelteilchen ein Kraft

$$k_{os} = -\,k\,T \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \qquad [5]$$

hervor.

Aus [2], [3] und [5] folgt dann sofort die Grundgleichung der Dielektrophorese zu

$$k_d + k_{os} = k_r$$

bzw.

$$\alpha \cdot \mathfrak{F} \cdot \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} - k \cdot T \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial x} = v \cdot R. \qquad [6]$$

Wir hatten bisher angenommen, daß die Teilchen sich wie ein Gas verhalten und unabhängig voneinander der dielektrischen Kraft folgen können. In reinen inkompressiblen Flüssigkeiten ist keine Konzentrationsänderung möglich; in Flüssigkeitsgemischen wird die Dielektrophorese jedoch eine Rolle spielen. Dann dürfen wir aber für α nicht einfach die Polarisierbarkeit einer Teilchensorte einsetzen, sondern den auf das Lösungsmittel bezogenen relativen Wert α^*, der sich mit Hilfe der Teilvolumina (V, α gelöster Stoff; V', α' Lösungsmittel) zu

$$\alpha^* = \alpha - \frac{V}{V'} \cdot \alpha' \qquad [7]$$

berechnet. Darauf werden wir später noch genauer eingehen.

Um [6] lösen zu können, müssen wir den Zusammenhang zwischen v und n kennen. Dieser hängt naturgemäß von der Form des Meßgefäßes ab. Wir spezialisieren daher unsere weiteren Betrachtungen auf die Zylindermeßzelle, welche auch die anderen bisherigen Voraussetzungen erfüllt. Wir denken uns einen Stromfaden herausgeschnitten, der seitlich durch Flächen in radialer Richtung begrenzt wird (Abb. 1). Wegen [2] kann keine Wanderung durch die Seitenflächen erfolgen. An der Stelle r, Q ist daher

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{Q} \cdot \frac{\partial\,(n \cdot v \cdot Q)}{\partial r} \qquad [8a]$$

oder, wenn wir — da die Bewegung vom Azimut unabhängig ist — für Q die gesamte Zylinderfläche $Q = 2\pi r \cdot h$ einsetzen,

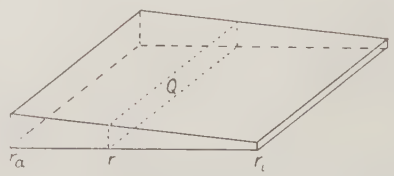


Abb. 1. Stromfaden in einer Zylindermeßzelle.

$$\frac{dn}{dt} = -\left(v\frac{\partial n}{\partial r} + n\cdot\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{n\cdot v}{r}\right). \qquad [8b]$$

Die endgültige Differentialgleichung für den zeitlichen und örtlichen Konzentrationsverlauf erhalten wir, wenn wir v aus [6] bestimmen und in [8b] einsetzen. Dazu wollen wir $\mathfrak{F}$ und $\partial\mathfrak{F}/\partial r$ noch durch die zwischen den Zylinderelektroden liegende Spannung U und das Verhältnis von Außen- zu Innenradius r_a/r_i ausdrücken. Wir können annehmen, daß die am Molekül angreifende Feldstärke proportional dem Feld bei homogenem Dielektrikum ist, setzen also

$$\mathfrak{F} = \nu\cdot\mathfrak{E}. \qquad [9]$$

Legen wir das Debyesche innere Feld zugrunde, so wäre $\nu = \frac{\varepsilon+2}{3}$. Wir müßten also ν, da ε von der jeweiligen Konzentration abhängt, als Funktion von n einsetzen. Wir werden uns aber stets auch aus später noch zu diskutierendem Grunde auf sehr kleine n beschränken müssen; die ε-Änderungen bleiben dann sehr klein ($\Delta\,\varepsilon/\varepsilon \sim 10^{-3}$ ... 10^{-4}), so daß wir an dieser Stelle ν als konstant ansehen dürfen. Dasselbe gilt für η. Damit ist

$$\mathfrak{F} = \nu\cdot\frac{U}{\ln r_a/r_i}\cdot\frac{1}{r};\quad \frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial r} = -\nu\frac{U}{\ln r_a/r_i}\cdot\frac{1}{r^2} \qquad [10]$$

und mit den zeitlich und räumlich konstanten Größen

$$a = -\frac{r^3\cdot\alpha\cdot\mathfrak{F}}{R}\cdot\frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial r} = -\frac{\alpha\cdot v^2\cdot U^2}{R\cdot(\ln r_a/r_i)^2} \qquad [11a]$$

und

$$b = -\frac{k\cdot T}{R} \qquad [11b]$$

wird aus [8b] mit [6]

$$\frac{dn}{dt} = 2a\cdot\frac{n}{r^4} - \left(\frac{a}{r^3}+\frac{b}{r}\right)\cdot\frac{\partial n}{\partial r} - b\frac{\partial^2 n}{\partial r^2}. \qquad [12]$$

b ist der negative Wert der Diffusionskonstanten D.

2. *Lösung der Differentialgleichung für die Teilchenkonzentration*

Man könnte zunächst versucht sein, in [12] die Orts- und Zeitabhängigkeit von der Konzentration durch einen Produktansatz zu separieren. Einfache physikalische Überlegungen zeigen jedoch, daß dieses Verfahren nicht zum Ziele führt. Wir berechnen zu diesem Zwecke die Konzentrationsänderung für $t = 0$, d. h. unmittelbar nach Anlegen des inhomogenen Feldes. Dann ist

$$\left(\frac{\partial n}{\partial r}\right)_{t=0} = \left(\frac{\partial^2 n}{\delta r^2}\right)_{t=0} = 0$$

und wir erhalten

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{t=0} = \frac{2a}{r^4}\cdot n_o, \qquad [13]$$

wobei n_o die konstante Ausgangskonzentration ist, d. h.

$$n = n_o\left(1+\frac{2a}{r^4}\cdot t\right). \qquad [14]$$

Durch die Wanderung der Teilchen in Richtung des Innenzylinders nimmt demnach die Konzentration am Anfang der Dielektrophorese überall ab: [14] würde auch für größere Zeiten gelten, wenn durch eine geeignete Absaugvorrichtung am Innenzylinder eine Stauung vermieden würde. Bei konstanter Teilchenzahl in der Meßzelle ist jedoch in einem Bereich $r_i < r < r_w$ eine Konzentrationserhöhung zu erwarten; r_w wird dabei im Laufe der Zeit immer größer werden. An einer bestimmten Stelle des Zylinderkondensators wird also zunächst n ab-, später aber wieder zunehmen; dieser Umschlag hängt sowohl vom Ort als auch von der Zeit ab.

Als nächsten Schritt berechnen wir den sich nach sehr langer Zeit einstellenden neuen Endzustand. Bei Gleichgewicht muß — davon ging bereits F. H. Müller aus — die mittlere Teilchengeschwindigkeit Null sein. [6] gibt mit [11]

$$\frac{a}{r^3} + \frac{b}{n_e}\cdot\frac{\partial n_e}{\partial r} = 0 \qquad [15]$$

und als Lösung (vgl. Abb. 2)

$$n_e = C\cdot e^{\frac{a}{2b}\cdot\frac{1}{r^2}}. \qquad [16]$$

Aus [11a] und [11b] können wir noch die Größenordnung des Verhältnisses a/b abschätzen; dieses entspricht — bis auf den Faktor $(\ln r_a/r_i)^2$ — etwa dem Verhältnis

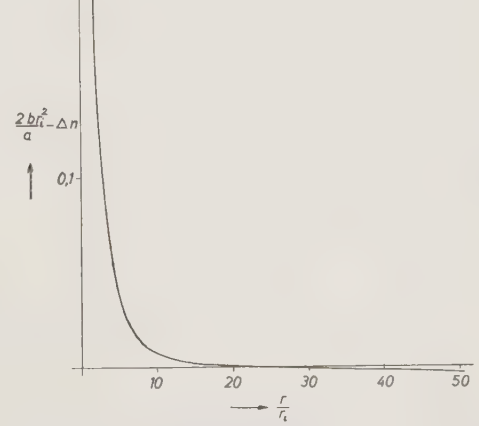


Abb. 2. Konzentrationsänderungen nach Einstellung der neuen Gleichgewichtsverteilung

der Teilchenenergie im elektrischen Feld zur Wärmeenergie $k\,T$; dieses ist aber, bei nicht allzu großem Polymerisationsgrad, sehr klein, so daß wir [16] in eine Potenzreihe entwickeln können. Unter Berücksichtigung der beiden ersten Glieder folgt aus der Konstanz der Gesamtteilchenzahl

$$C = n_o \cdot \frac{1}{1 + \frac{a}{b\,(r_a^2 - r_i^2)} \ln r_a/r_i} \,. \qquad [17]$$

Bei der möglichen Meßgenauigkeit und im Hinblick auf die späteren noch notwendigen Näherungsrechnungen bedeutet es jedoch keine große Vernachlässigung, wenn wir einfach

$$n_e = n_o\left(1 + \frac{a}{2\,b} \cdot \frac{1}{r^2} + \frac{1}{2}\left(\frac{a}{2\,b}\right)^2 \cdot \frac{1}{r^4}\right) \qquad [18]$$

setzen. Die Konzentrationserhöhung wird nur in unmittelbarer Nähe des sehr dünnen Innenzylinders stattfinden; die sich in diesem Bereich anhäufenden Teilchen beeinflussen die Teilchenkonzentration in größerem Abstand nicht wesentlich.

Damit haben wir zwei Ansätze, mit deren Hilfe wir nunmehr in erster Annäherung $n\,(r, t)$ beschreiben können. Wir wissen, daß in den Außenzonen der Zylinderzelle eine Verarmung an Teilchen gemäß [14] eintritt; am Innenzylinder tritt eine Konzentrationszunahme auf. Zwischen beiden Gebieten muß eine Zone mit Radius r_w existieren, in der die Teilchenkonzentration ungeändert bleibt. Kurz nach dem Einschalten des inhomogenen Feldes wird $r_w \sim r_i$ sein und sich im Laufe der Zeit immer mehr ausdehnen. Wir denken uns an der Stelle r_w bereits den Außenzylinder, dann muß der Konzentrationsverlauf im Innern n_i bereits der Endverteilung entsprechen. Wir verwenden von [18] nur die beiden ersten Glieder und können dann in erster Näherung

$$n_i = n_o\, e^{\frac{a}{2b}\left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_w^2}\right)} \approx n_o\left[1 + \frac{a}{2\,b}\left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_w^2}\right)\right] \qquad [19]$$

setzen. Es sei hier darauf hingewiesen, daß [19] die aus [6] mit [11a] und [11b] geforderte Randbedingung

$$\frac{\partial n}{\partial r} = -\frac{n \cdot a}{b} \cdot \frac{1}{r_i^3} \qquad [20]$$

d. h. $v = 0$ an den Elektroden, erfüllt.

Wir berechnen mit [19] die Teilchenzunahme im Innenbereich

$$A\,(r_w)_i = \int_{r_i}^{r_w} 2\pi r h\,(n_i - n_o)\,dr \approx \frac{\pi\, n_e \cdot a \cdot h}{b}\left[\ln \frac{r_w}{r_i} - \frac{1}{2\,r_w^2}\,(r_w^2 - r_i^2)\right], \qquad [21]$$

bzw. die Änderung derselben bei einer kleinen r_w-Verrückung

$$d\,A\,(r_w)_i = \frac{\partial A}{\partial\, r_w} \cdot d\,r_w = \frac{\pi\, n_o \cdot a \cdot h}{b}\left(\frac{1}{r_w} - \frac{r_i^2}{r_w^3}\right) d\,r_w \,. \qquad [22]$$

Diese Zunahme erfolgt durch Zustrom aus dem Außengebiet, in dem die Konzentrationsänderungen noch so klein sind, daß $\partial n/\partial x$ und damit die Diffusion vernachlässigt werden kann. Wir erhalten damit

$$d\,A\,(r_w)_a = -\,2\pi\, r_w \cdot h \cdot v\,(r_w)\, n_o \cdot d\,t$$

$$= -\,2\pi\, r_w \cdot h \cdot \frac{a}{r^3}\, n_o\, d\,t \,. \qquad [23]$$

Durch Gleichsetzen von [22] und [23] gewinnt man

$$\frac{\partial\, r_w}{\partial\, t} = -\frac{2\,b \cdot r_w}{r_w^2 - r_i^2} \qquad [24]$$

und schließlich

$$t = -\frac{1}{2\,b}\left(\frac{r_w^2 - r_i^2}{2} - r_i^2 \ln r_w/r_i\right). \qquad [25]$$

Zusammenfassend können wir also den Konzentrationsverlauf durch folgende beiden Gleichungen wiedergeben:

$$n_i\,(r, t) = n_o\left[1 + \frac{a}{2\,b}\left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_w(t)^2}\right)\right] \text{ für } r < r_w \qquad [26a]$$

$$n_a\,(r, t) = n_o\left[1 \quad \frac{a}{b \cdot r^4}\left(\frac{(r_w(t)^2 - r_i^2}{2} - r_i^2 \ln \frac{r_w(t)}{r_i}\right)\right] \text{ für } r > r_w \,. \qquad [26b]$$

$r_w\,(t)$ ist implizit durch [25] gegeben. Dieser Verlauf ist qualitativ in Abb. 3 wiedergegeben. Der bei diesen Vernachlässigungen auftretende Sprung bei $r = r_w$ ist, da das äußere Flüssigkeitsvolumen größer ist als das innere, zu vernachlässigen. Im Verlaufe der Zeit wandert r_w nach außen.

Die zeitliche Änderung von r_w wird ein Maß für die Geschwindigkeit sein, mit der sich nach Einschalten des Feldes der neue Gleichgewichtszustand einstellt. Wir sehen aus [24], daß diese in erster Linie durch b, d. h. durch Temperatur und Reibung bestimmt wird; sie ist unabhängig von der Größe der anliegenden Spannung. Der Verlauf der Endkonzentration hängt von a/b ab; die Größe des Konzentrationsunterschiedes wird also — wenn wir von den apparativ bedingten Größen U, r_a, r_i usw. absehen — durch die Polarisierbarkeit α bestimmt; sie ist unabhängig von der Viskosität.

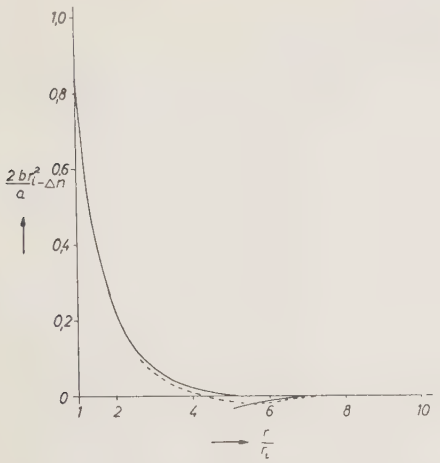


Abb. 3. Konzentrationsänderungen vor Erreichen der der neuen Gleichgewichtseinstellung
ausgezogen: berechnete Kurve nach [26]
gestrichelt: zu erwartende Kurve

Reibung und Polarisierbarkeit hängen unter bestimmten Voraussetzungen von den Molekülabmessungen (Volumen) ab. Daraus erkennt man bereits, daß man aus den beiden Größen Einstellgeschwindigkeit und Endverteilung Rückschlüsse auf die Zusammenhänge zwischen Molekülabmessungen und Polarisierbarkeit oder in Hochpolymeren auf den Polymerisationsgrad ziehen kann.

Wenn die Einstellgeschwindigkeit von der angelegten Spannung unabhängig ist, muß der zeitliche Verlauf der Konzentration nach Abschalten des inhomogenen Feldes dem beim Einschalten äquivalent sein. Dieser Sachverhalt wurde auch experimentell bestätigt. Zur Vermeidung von störender Erwärmung infolge einer restlichen Leitfähigkeit ist es in mancher Hinsicht günstiger, nach dem Abschalten zu messen.

Ehe wir jedoch auf diese Dinge näher eingehen, sollen kurz die Zusammenhänge zwischen Konzentrationsverlauf und Kapazität der Meßzelle behandelt werden.

3. *Berechnung der durch Konzentrationsänderungen bedingten Kapazitätsänderung*

In einem Kondensator mit homogenem elektrischen Feld hat die Verteilung der Teilchen auf die Gesamtkapazität keinen Einfluß. Im Zylinderkondensator ist $\mathfrak{E}$ und auch $\partial\,\mathfrak{E}/\partial\,r$ eine Funktion von r. Da in unserem Falle die zu erwartenden DK-Änderungen klein sind, können wir in erster Näherung mit einer Reihenentwicklung rechnen. Dann gilt (vgl. F. H. Müller (3))

$$\frac{\Delta C}{C_h} = \frac{2\,C_o}{\varepsilon_h \cdot l} \int_{r_a}^{r_i} \frac{\Delta\,\varepsilon\,(r)}{r}\,dr, \qquad [27]$$

wobei C_o die Leerkapazität

$$C_o = \frac{l}{2 \ln r_a/r_i},$$

ε_h die DK bei homogener Verteilung der Teilchen und

$$C_h = \varepsilon_h \cdot C_o$$

ist. Wir hatten bisher molekularkinetisch $\Delta\,n$ berechnet. Man kann bei den zu erwartenden kleinen Änderungen auch schreiben

$$\varepsilon = \varepsilon_h + \Delta\,\varepsilon = \varepsilon_h + \frac{\partial\,\varepsilon_h}{\partial\,n} \cdot \Delta\,n. \qquad [28]$$

Setzen wir hieraus $\Delta\,\varepsilon = \frac{\partial\,\varepsilon_h}{\partial\,n} \cdot \Delta\,n$ unter Benutzung von [26] in [27] ein, dann ergibt die Integration

$$\Delta C = \frac{C_h \cdot n_o \frac{\partial\,\varepsilon_h}{\partial\,n}}{\varepsilon_h \ln r_a/r_i} \cdot \frac{a}{2b}\left[\frac{1}{2\,r_i^2} - \frac{1}{2\,r_w^2} - \frac{1}{r_w^2}\ln\frac{r_w}{r_i} - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_w^4} - \frac{1}{r_a^4}\right)\left(\frac{r_w^2 - r_i^2}{2} - r_i^2 \ln\frac{r_w}{r_i}\right)\right], \qquad [29]$$

wobei in r_w nach [25] die Zeit enthalten ist. In Abb. 4 und 5 sind für $r_a/r_i = 50$ die relativen Kapazitätsänderungen als Funktion von r_w/r_i und von $X = 4\,b\,t/r_i^2$ aufgetragen; die letztgenannte Kurve gibt also im wesentlichen den zeitlichen Verlauf wieder.

Einer Messung unmittelbar zugängig sind die maximale Kapazitätsänderung und der zeitliche Verlauf. Zur Auswertung dieser gemessenen Größen geben wir noch an

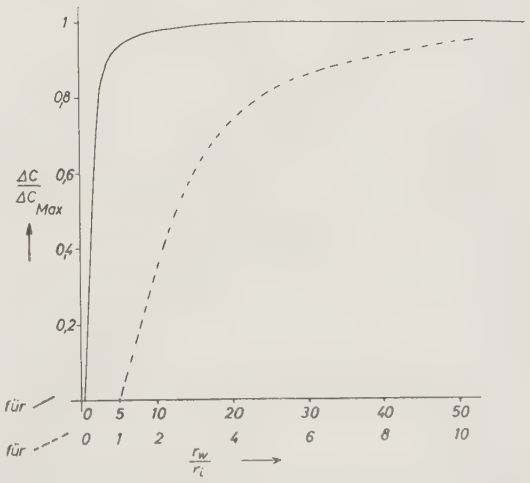


Abb. 4. Relative Kapazitätsänderung in Abhängigkeit vom Grenzradius (für $r_a/r_i = 50$)

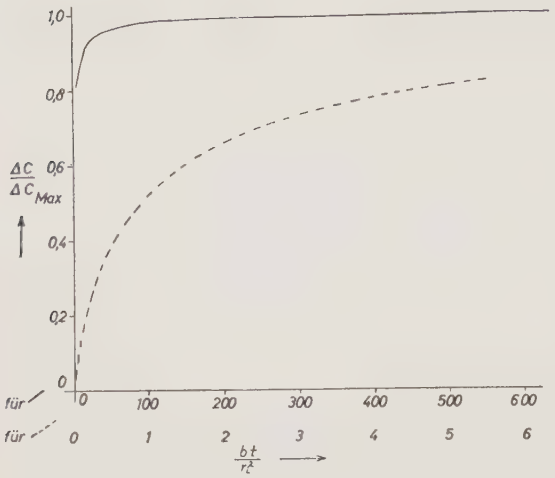


Abb. 5. Relative Kapazitätsänderung in Abhängigkeit von $\frac{X}{4} = \frac{b \cdot t}{r_i^2}$ (für $r_a/r_i = 50$)

Hand der bisherigen Rechnungen die Endformeln an.

$$\Delta C_{\max} = C_h \cdot \frac{n_o}{\varepsilon_h} \cdot \frac{\partial\, \varepsilon_h}{\partial\, n} \cdot \frac{\nu^2 \cdot U^2}{4\,(\ln r_a/r_i)^3} \cdot \frac{1}{kT} \cdot \frac{1}{r_i^2} \cdot \alpha \qquad [30]$$

und als Umrechnungsfaktor vom Abszissenmaßstab der Abb. 5 zur Zeit

$$t = \frac{r_i^2}{4\,b} \cdot X = \frac{1}{4} r_i^2 \cdot \frac{R}{k\,T} \cdot X. \qquad [31]$$

Setzt man in verdünnten Lösungen $\nu = \frac{\varepsilon + 2}{3}$, dann sind in [30] alle Größen bis auf α meßbar. Man kann also die relative Polarisierbarkeit unmittelbar bestimmen.

Zur Auswertung der gemessenen Werte von $\Delta C/\Delta C_{\max} = f(t)$ kann man sich der Kurve (Abb. 5) und der Gl. [31] bedienen.

4. *Anwendung auf hochpolymere Lösungen*

Aus den mit Hilfe von [30] und [31] gewonnenen molekularen Größen α und R lassen sich folgende Rückschlüsse ziehen: In Mischungen unpolarer Flüssigkeiten zeigt eine grobe Abschätzung, daß wegen der Kleinheit von α (besser α^* nach [7]) die eintretende Kapazitätsdifferenz unterhalb der erreichbaren Nachweisempfindlichkeit liegt. Bei Lösungen von Dipolmolekülen in unpolaren Lösungsmitteln überwiegt die Orientierungspolarisation die Verschiebungspolarisierbarkeiten um mehrere Größenordnungen. Wir können daher bei der bisherigen Rechengenauigkeit in verdünnten Lösungen

$$\alpha_{Dip.\,L} = \frac{\mu^2}{3\,kT} \qquad [32]$$

setzen. Man wird dabei die Anfangskonzentration n_o so niedrig wählen, daß die Debyesche Beziehung noch gültig ist. Bei größeren Dipolkonzentrationen ist [32] noch durch einen Korrekturfaktor zu verbessern bzw. man verwendet den mit Hilfe von Polarisationsmessungen gewonnenen Wert $\mu \cdot \mu^*$ (vgl. etwa Lösche (4)).

Einige neue Gesichtspunkte treten zu den bisherigen Überlegungen bei Lösungen von Hochpolymeren. Man kann zunächst durch Einwiegen nur die Konzentration an Grundmolen festlegen, d. h. die Anzahl der monomeren Anteile in der Volumeneinheit. Wir wollen diese Größe mit n_m bezeichnen. Ist m der Polarisationsgrad, dann wäre in unseren bisherigen Beziehungen

$$n_o = \frac{n_m}{m} \qquad [33]$$

zu setzen.

Handelt es sich um Polymere, die aus dipollosen Elementen bestehen, dann gilt mit guter Näherung

$$\alpha_m = m \cdot \alpha_G \qquad [34]$$

d. h. die Polarisierbarkeiten der einzelnen Grundbestandteile α_G addieren sich. Die Änderung der DK mit der Teilchenzahl wird nach [33] durch den Faktor m vergrößert, so daß die maximale Kapazitätsdifferenz $\Delta C_{\max}$ nach [30] mit dem Polymerisationsgrad zunimmt. Die Reibungskonstante R ist proportional den Molekülabmessungen (bei kugelförmigen Teilchen nach Stokes proportional r_o); demnach offenbart sich ein größerer Polymerisationsgrad auch in einem anderen Zeitmaßstab, d. h. in einem langsameren Anwachsen der DK-Differenz.

Stoffe, deren Grundmoleküle Dipolmomente besitzen, erfordern weitere Kenntnisse über die Zusammensetzung der einzelnen Polarisierbarkeiten (Gl. [33] gilt natürlich in jedem Falle). Bilden die Polymerisate starre Stäbe, dann addieren sich die Teilmomente zum Gesamtmoment $\mu_m = m \cdot \mu_G$, und infolgedessen wird

$$\alpha_{st.D.} = m^2 \cdot \frac{\mu_G^2}{3\,kT}. \qquad [35]$$

Bei freier Beweglichkeit der einzelnen Glieder einer Dipolkette trägt jedes Grundmolekül zur Polariserbarkeit des Gesamtmoleküls bei, und wir können

$$\alpha_{fr.D.} = m \cdot \frac{\mu_G^2}{3\,kT} \qquad [36]$$

setzen. Dieser letzte Fall wird am häufigsten bei allen sogenannten Fadenmolekülen

vorkommen, in denen die Fadenelemente die verschiedensten Lagen annehmen können. Trotzdem wird natürlich gegenüber den der Gl. [36] zugrunde liegenden Vorstellungen eine geringe Behinderung eintreten, die eine Korrektur um den Faktor 0,92 bis 0,56 nach Rechnungen und Messungen von Debye (5) notwendig macht.

Ähnliche Schwierigkeiten treten bei der Berechnung der Teilvolumina auf, die in α^* eingehen und die vor allem für die Reibungskonstante R eine große Rolle spielen. Die sich aus Fadenmolekülen bildenden Knäuel schließen im allgemeinen auch Lösungsmittelmoleküle ein, die infolgedessen bei der Reibung des gesamten Knäuels eine Rolle spielen; die Polarisation hingegen wird die Lösungsmittelmoleküle im Innern der Knäuel in anderer Weise beeinflussen.

Diese verschiedenen Möglichkeiten machen eine absolute Auswertung der Messungen nach [30] und [31] sehr schwierig, noch dazu, wenn man die Unsicherheit in der Kenntnis des inneren Feldes (v) und die sonstigen zwischenmolekularen Wechselwirkungen hinzunimmt. Es kann jedoch an dieser Stelle nicht auf alle Einzelheiten eingegangen, sondern nur die grundsätzlichen Möglichkeiten können gezeigt werden.

Für Relativmessungen treten — wenn man annimmt, daß durch den Polymerisationsgrad die angedeuteten Korrekturfaktoren nicht verändert werden — erhebliche Vereinfachungen auf, die es möglich erscheinen lassen, die hier aufgezeigte Methode zur Bestimmung des Polymerisationsgrades zu verwenden. Das soll an einigen experimentellen Beispielen im folgenden Abschnitt gezeigt werden.

5. *Experimentelle Nachprüfung der Theorie*

Zum Nachweis der Konzentrationsänderungen wären verschiedene Methoden denkbar. Man könnte etwa den Brechungsindex von Flüssigkeitsproben bestimmen, die verschiedenen Zonen des zylindrischen Feldes entnommen wurden. Wie Versuche bestätigten, reicht die Empfindlichkeit von Abbé-Refraktometern zum Nachweis der kleinen Brechzahldifferenzen nicht aus. Interferometrische Anordnungen benötigen zu große Substanzmengen.

Es ist naheliegend, aus Kapazitätsmessungen auf die Konzentrationsänderungen zu schließen. Man mißt zwar dann einen integralen Effekt; doch dieser kann, wie die Rechnungen im 3. Abschnitt zeigten, mit wenig einschneidenden Grundannahmen berechnet werden. Da man im allgemeinen Mischungen von polaren Stoffen mit unpolaren Lösungsmitteln verwendet (es kann aber auch das umgekehrte Verhältnis eintreten; s. u.!), hat eine bestimmte Konzentrationsänderung auf die DK einen größeren Einfluß als auf den Brechungsindex.

Das Grundprinzip der Meßanordnung wurde bereits von F. H. Müller (3) angegeben. Man verwendet als Meßzelle einen Zylinderkondensator, zwischen dessenElektroden gleichzeitig ein inhomogenes Gleichfeld erzeugt wird. Zur Trennung von Gleich- und Wechselspannung muß die Gleichspannung über ein Siebglied zugeführt werden, das bei den durchgeführten Messungen aus einem mehrgliedrigen R-C-Filter bestand.

Die Abmessungen der Meßzelle gehen aus Abb. 6 hervor. Die Kapazitätsänderungen wurden zwischen dem 20 μ dicken Innenleiter (Wollastondraht) und dem Siebzylinder von 1 mm lichter Weite (Leerkapazität 0,56 pF) gemessen. Bei der Berechnung der mit der Theorie zu vergleichenden ΔC-Werte aus den gemessenen Werten sind die Streukapazitäten zu berücksichtigen. Das Einziehen des Wollastondrahtes mußte mit einer kleinen elastischen Spannung (etwa 5 pond) erfolgen. Bei zu lockerer Befestigung wird der Innenleiter durch elektrostatische Kräfte bewegt, wodurch Kapazitätsänderungen vorgetäuscht werden. Durch Messungen mit homogenen Flüssigkeiten kann man leicht feststellen, ob dieser Elektrometereffekt noch auftritt*).

Als DK-Messer wurde ein Phasendiskriminator verwendet, der in (6) näher beschrieben wird. Das wesentliche Kennzeichen einer derartigen Anordnung ist, daß in der Nähe des Arbeitspunktes ein linearer Zusammenhang zwischen der Kapazitätsänderung und dem Galvanometerausschlag besteht.

Durch eine Kompensationsschaltung mit Hilfe einer zweiten Mischröhre (vgl. Abb. 7) und einer Frequenzstabilisierung durch einen 30-MHz-Quarz konnte die Meßbarkeitsgrenze bis

*) Um ganz sicher zu gehen, wurden einige Messungen in einem zweiten Kondensator wiederholt, der aus Rasierklingen bestand, deren Schneiden einer ebenen Gegenelektrode gegenüberstanden. Qualitativ ergaben sich dieselben Kurven wie im Zylinderkondensator. Andererseits stößt hier die ΔC-Berechnung auf Schwierigkeiten, weshalb diese Ergebnisse nicht weiter diskutiert werden sollen.

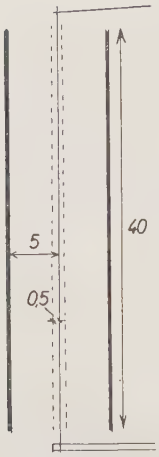


Abb. 6. Zylindermeßzelle (Maße in mm)

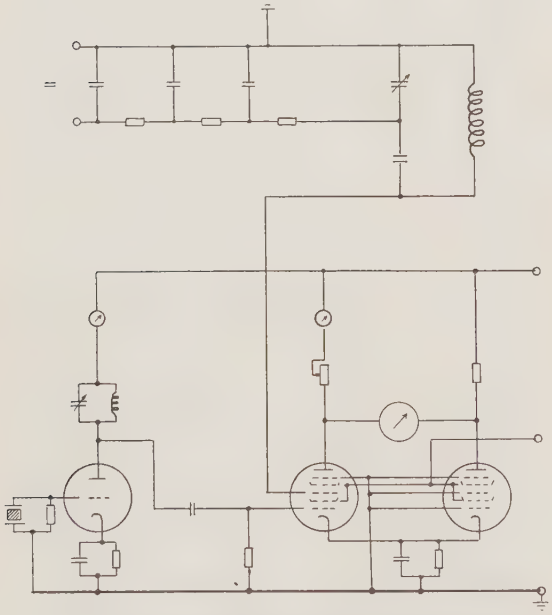


Abb. 7. Prinzipschaltbild des DK-Meßgerätes

$$\frac{\Delta C}{C} \quad 5 \cdot 10^{7}$$

gesteigert werden.

Als Vergleichskondensator wurde ein Wulffscher Zylinderkondensator verwendet, der — in Serie mit dem Flüssigkeitskondensator geschaltet — gleichzeitig zur Abtrennung der Gleichspannung vom HF-Teil diente. Mit dieser Anordnung wurden die folgenden Meßergebnisse gewonnen.

6. *Vergleiche zwischen Theorie und Experiment*

Der oben erwähnte Elektrometereffekt machte sich durch eine kleine, sprunghafte Kapazitätsänderung nach dem Einschalten der Gleichspannung bemerkbar. Nach Beseitigung derselben blieb i. a. noch eine langsame Kapazitätsänderung (Größenordnung $\Delta C/C$ etwa $0{,}2 \cdot 10^{-4}$/sec bis $1 \cdot 10^{-4}$/sec) übrig, die linear mit der Zeit zunahm. Die Ursache hierfür ist in der langsamen Erwärmung der Meßflüssigkeit durch Einflüsse der Raumtemperatur zu suchen. Da sich diese Änderungen unter sonst gleichen äußeren Bedingungen(Raumtemperatur usw.) während einer Meßreihe als reproduzierbar erwiesen, wurden bei den folgenden Ergebnissen diese Nullpunktwanderungen eliminiert.

Verschiedene homogene Flüssigkeiten verursachten nach dem Einschalten des Gleichfeldes Kapazitätsänderungen, die von der Polarität abhingen. Dieser Effekt, der z. B. bei Äthylenbromid auftrat, muß einer Art elektrischer Reinigung zugeschrieben werden; auf Grund seiner Feldrichtungsabhängigkeit kann er von der eigentlichen Dielektrophorese unterschieden werden.

a) Niedermolekulare Flüssigkeiten

Nach Abzug der oben genannten Fehler ergeben sich für Nitrobenzol-Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen (11,5 Volumenprozent Nitrobenzol, d. h. 1,15 Mol/cm³) die in Abb. 8 wiedergegebenen Kurven. In Tabelle I sind die Werte für den sich nach einiger Zeit einstellenden neuen Gleichgewichtswert angegeben.

Tabelle I

Nitrobenzol in Tetrachlorkohlenstoff ($1{,}15 \cdot 10^{-3}$ Mol/cm³)

Nr.	U	$\Delta C_{max}/C_{gem.}$	$\Delta C_{max}/C_{ber.}$	$\Delta n/n_{o,ber.}$ für $r = r_i$
1	750 V	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$ $4{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$
2	640 V	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$
3	530 V	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$

Die Berechnung der zu erwartenden maximalen Kapazitätsdifferenz erfolgte nach [30] mit den bekannten Daten für die beiden Stoffe. Wir sehen, daß die berechneten mit den gemessenen Kapazitätsänderungen qualitativ gut übereinstimmen; Ein- und Ausschaltkurven sind weitgehend äquivalent. Desgleichen wird die theoretisch zu erwartende Spannungsabhängigkeit von ΔC_{max} experimentell einigermaßen gut bestätigt. Anders verhält es sich dagegen mit dem zeitlichen Verlauf der Kapazitätsänderung. Um die einge-

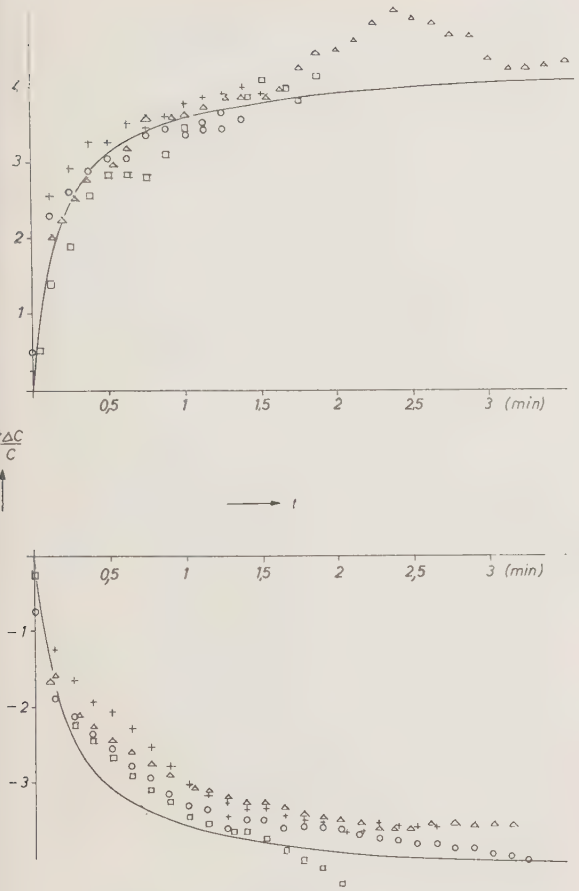


Abb. 8a.

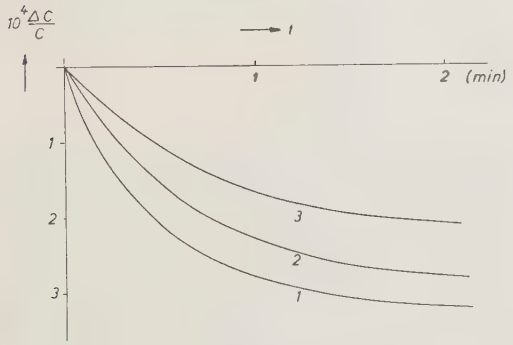


Abb. 8b.

Abb. 8. Nitrobenzol in Tetrachlorkohlenstoff

a) Ein- und Ausschaltkurven
b) Feldstärkeabhängigkeit
1: $U_a = 750$ V
2: $U_a = 640$ V
3: $U_a = 530$ V

zeichnete berechnete Kurve dem experimentell gefundenen Verlauf anzupassen, wurde für $b = -8{,}3 \cdot 10^{-8} \frac{cm^2}{sec}$ eingesetzt, während die Diffusionskonstante $D = 9{,}3 \cdot 10^{-6} \frac{cm^2}{sec}$ beträgt. Die Einstellzeit erfolgt demnach rund 100 mal langsamer, als die Theorie unter Verwendung der oben skizzierten einfachen Vorstellungen angibt. Diese Diskrepanz wird man in diesem Falle — da die neuen Gleichgewichtswerte doch befriedigend übereinstimmen — nicht der Unsicherheit in der Kenntnis des inneren Feldes, sondern hauptsächlich der groben Annäherung bei der Berechnung des zeitlichen Einstellvorganges und dem Unterschied zwischen makroskopischer und mikroskopischer Reibung zuschreiben müssen.

Die letzte Spalte gibt die nach der Theorie unmittelbar am Innenradius zu erwartenden Konzentrationsänderungen an; diese sind so klein, daß man die bei niedermolekularen Substanzen gemachte Voraussetzung zu ihrer Berechnung nachträglich als gerechtfertigt ansehen kann.

b) Hochpolymere Lösungen

Zur Nachprüfung der Theorien für hochmolekulare Substanzen standen nur Polyvinylacetat mit den Polymerisationsgraden $m = 300$ und $m = 600$ (Vinnapas B 17 und B 100 der Fa. Wacker, München) zur Verfügung. Die Dielektrizitätskonstante derartiger Kunststoffe liegt etwa im Bereich zwischen 3 und 8, ist also nur wenig größer als die der gewöhnlichen unpolaren Lösungsmittel. Da die Kapazitätsdifferenz von der relativen Polarisierbarkeit abhängt, werden sich in derartigen Lösungen nur kleine Effekte zeigen. Diese Überlegung wurde experimentell bestätigt.

Um zu bequemer meßbaren Kapazitätsunterschieden zu gelangen, wurde Nitrobenzol als Lösungsmittel verwendet und α^* nach [7] abgeschätzt. Hierdurch sind natürlich quantitative Fehler zu erwarten, da das „Knäuel"-Volumen nicht ohne weiteres aus den Dichten und Molekulargewichten der einzelnen Bestandteile berechnet werden kann. In gleichem Maße wird auch der Faktor des inneren Feldes v unsicher*).

Im folgenden werden die Messungen an zwei verschiedenen Konzentrationen wiedergegeben. Die Viskositäten wurden mit einem Höppler-Viskosimeter bei normaler Zimmertemperatur bestimmt und betrugen bei

*) Lösungen in Toluol und Xylol ergaben Effekte, die kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ waren.

		Konzentration	Viskosität
Vinnapas	B 17	0,01 g/cm³	2,31 cP
		0,04 g/cm³	4,30 cP
Vinnapas	B 100	0,01 g/cm³	2,5 cP
		0,04 g/cm³	6,5 cP

Die gemessenen $\partial\,\varepsilon/\partial\,n_m$-Werte stimmten in allen Fällen überein, so daß wir, wenn wir [36] bis auf den bereits erwähnten Korrekturfaktor als gültig ansehen, nach [30] Kapazitätsänderungen zu erwarten haben, die dem Polymerisationsgrad proportional sind. Die sich für die Endverteilung ergebenden Werte sind in Tabelle II zusammengestellt.

Der zeitliche Verlauf der Messungen 3 und 4 ist in Abb. 9 dargestellt. Der Nulleffekt für reines Nitrobenzol wurde, wie auch bei den früheren Messungen, jeweils eliminiert.

Die auftretenden Kapazitätsdifferenzen sind wesentlich größer als bei niedermolekularen Flüssigkeiten; die quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist — wie zu erwarten — schlecht. Bei der höheren Konzentration wirkt sich der Polymerisationsgrad anscheinend nicht aus. Die Ursachen hierzu können im Rahmen der bisherigen Messungen noch nicht diskutiert werden. Bei der niederen Konzentration fallen offenbar die bei 0,04 g/cm³ noch störenden Wechselwirkungen zwischen den hochpolymeren Molekülen weg und die maximale Kapazitätsänderung nimmt — wie theoretisch zu erwarten — proportional mit m zu.

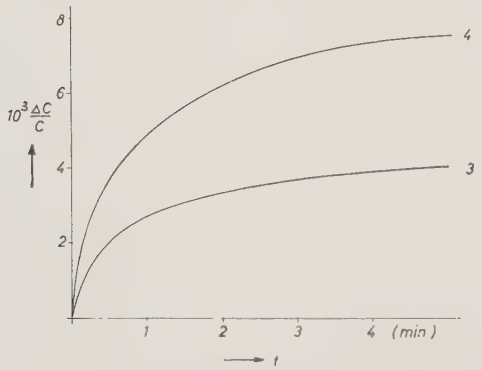


Abb. 9. Vinnapaslösungen in Nitrobenzol (0,01 g/cm³)
3: B 17: $m = 300$
4: B 100: $m = 600$

Der zeitliche Verlauf des Einstellvorganges kann hier natürlich noch weniger quantitativ wiedergegeben werden. Die relativen Konzentrationsänderungen am Innenzylinder sind bei Hochpolymeren nicht mehr klein gegen 1 (vgl. letzte Spalte), so daß die Reihenentwicklungen nicht mehr so gut konvergieren. Unsere Ansätze führen, wie die Tabelle zeigt, zum Teil zu Konzentrationsänderungen von mehr als 100 %; das ist aber hier unmöglich, da im vorliegenden Falle (Polarisierbarkeit des Lösungsmittels größer als die des gelösten Stoffes) am Innenzylinder eine Abnahme der Teilchenkonzentration stattfindet. Viskosität und inneres Feld können daher nicht mehr als unabhängig von den Konzentrationsänderungen angesehen werden, und der zeitliche Verlauf der Kapazitätsänderungen wird nicht nur von der Diffusion und der dielektrischen Kraft bestimmt, sondern hängt wesentlich von der Verarmung an gelösten Teilchen in den innersten Zonen des Meßzylinders ab.

Zu Beginn des Einstellvorganges ist diese Diskrepanz noch nicht vorhanden; die Anfangssteigung zeigt daher hier wie auch im Falle der niedermolekularen Lösungen die nach [31] zu erwartende Abhängigkeit von der inneren Reibung.

Messungen an verschiedenen gelösten technischen Polystyrolen führten zu keinem Erfolg, da die durch Verunreinigungen hervorgerufene Leitfähigkeit bei der notwendigen Empfindlichkeit störte.

Schlußbemerkung

Wir haben in monomeren Lösungen am Innenleiter relative Konzentrationsänderungen durch Dielektrophorese in der Größenordnung von 10^{-3} gefunden. Eine Ausnutzung dieses Effektes zur Trennung von Flüssigkeiten dürfte, da diese Änderungen nur auf sehr kleine Zonen beschränkt bleiben, zu keinem Erfolg führen. Für Hochpolymere ist dagegen ein evtl. nutzbarer Effekt zu erwarten (Pohl (2) hat die Trenngeschwindigkeit für Metallsuspensionen unter Vernachlässigung der Rückdiffusion berechnet); deren technische Bedeutung ist jedoch gering, da es in diesem Gebiete wesentlich einfachere Trennmethoden gibt.

Die Bestimmung der Molekülpolarisierbarkeit aus $\Delta\,C_{max}$ ist grundsätzlich möglich, da in die theoretischen Ansätze von vornherein die Polarisierbarkeit des Einzelmoleküls eingeht. Bei der quantitativen Berech-

Tabelle II
Vinnapas in Nitrobenzol

Nr.	m	U	Konzentration	$\Delta\,C_{max}/C_{gem.}$	$\Delta\,C_{max}/C_{ber.}$	$\Delta\,n/n_{o,ber.}$ für $r = r_i$
1	300	120 V	0,04 g/cm³	$8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	— 0,64
2	600	120 V	0,04 g/cm³	$8 \cdot 10^{-3}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	— 1,28
3	300	120 V	0,01 g/cm³	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	— 0,64
4	600	120 V	0,01 g/cm³	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	— 1,28

nung treten aber dieselben Schwierigkeiten auf, die auch sonst in der Theorie der Flüssigkeiten eine Rolle spielen.

Diese Schwierigkeiten können bei Vergleichsmessungen u. U. umgangen werden. Wie das experimentelle Beispiel gezeigt hat, können sowohl aus der maximalen Kapazitätsdifferenz als auch aus dem Anfangsverlauf des Einstellvorganges bei hinreichend verdünnten Lösungen Rückschlüsse auf den Polymerisationsgrad gezogen werden. Man wird bei diesem integrierenden Verfahren, das in vielen Punkten Ähnlichkeit mit der von Svedberg entwickelten Methode der Ultrazentrifuge hat, stets eine Art effektiven Polymerisationsgrad gewinnen. Sind in der Lösung Moleküle mit verschiedenem Polymerisationsgrad enthalten, dann könnte sich diese m-Verteilung in bestimmten Fällen auf die Anfangseinstellung etwas anders auswirken als auf den Endzustand. Hierüber kann jedoch auf Grund der bisherigen Untersuchungen noch nichts ausgesagt werden.

Zusammenfassung

In Anlehnung an frühere Überlegungen von F. H. Müller wird zunächst die Differentialgleichung für die durch inhomogene elektrische Felder in Flüssigkeitsgemischen verursachten Konzentrationsänderungen aufgestellt. Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist nicht ohne weiteres möglich; dagegen kann die zeitliche Änderung der Konzentration zu Beginn der Teilchenwanderung und die räumliche Verteilung nach dem Erreichen des neuen Gleichgewichtszustandes leicht angegeben werden. Es wird versucht, für das dazwischenliegende Intervall eine Interpolationsformel aufzustellen durch Einführung eines mit der Zeit sich ändernden Grenzradius r_w, der die Gültigkeitsbereiche der beiden oben angedeuteten Grenzfälle gegeneinander abgrenzt.

Zur Verfolgung dieser Konzentrationsänderungen ist die Messung der Kapazität der als Zylinderkondensator ausgebildeten Meßzelle am geeignetsten. Nach Berechnung der zu erwartenden Kapazitätsänderungen werden einige Daten der benutzten Meßapparatur (Phasendiskriminator) mitgeteilt.

Die experimentelle Nachprüfung an Mischungen niedermolekularer Flüssigkeiten bestätigt qualitativ die abgeleiteten Beziehungen; bezüglich der nach längerer Zeit sich einstellenden maximalen Kapazitätsänderungen ist sogar quantitative Übereinstimmung vorhanden. Auch bei Lösungen hochpolymerer Dielektrika wird die Theorie experimentell bestätigt. Sollen aus den Meßergebnissen Rückschlüsse auf den Polymerisationsgrad gezogen werden, dann ist entscheidend, wie sich die Polarisierbarkeit des Makromoleküls aus den monomeren Anteilen zusammensetzt. Nimmt man — was für viele Kettenmoleküle gerechtfertigt scheint — an, daß sich die Polarisierbarkeiten der Grundmoleküle addieren, dann müssen unter bestimmten Verhältnissen die meßbaren Kapazitätsänderungen dem Polymerisationsgrad direkt proportional sein. Diese Beziehung wurde an Polyvinylacetatlösungen bekannten mittleren Polymerisationsgrades bei genügender Verdünnung bestätigt.

Bei den Rechnungen tritt natürlich das Problem des inneren Feldes auf, das die Verhältnisse insofern komplizierter macht, als es eine zusätzliche Abhängigkeit von der Konzentration mit in den Rechengang bringt. Hier wurde zunächst das einfache Debye-Feld zugrunde gelegt und damit auch sehr große Verdünnung vorausgesetzt. Bei höheren Konzentrationen müssen die Beziehungen noch entsprechend modifiziert werden, worauf die experimentell gefundenen Abweichungen an Polyvinylacetatlösungen höherer Konzentration bereits hindeuten.

Im ganzen sollten in dieser Arbeit vor allem die grundsätzlichen Möglichkeiten der Dielektrophorese aufgezeigt werden; nähere Einzelheiten über weitere, bereits laufende Untersuchungen werden später mitgeteilt.

Schrifttum

1) Greinacher, Helv. Phys. Acta **21**, 261 (1948).
2) Pohl, J. appl. Phys. **22**, 869 (1951).
3) Müller, F. H., Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Werken **17**, 20 (1938).
4) Lösche, Z. Phys. Chemie **201**, 302 (1952); **202**, 95 (1953)
5) Debye, J. chem. Phys. **19**, 589 (1951).
6) Lösche, Exp. Techn. d. Phys. **3**, 13 (1955).

Bücherbesprechungen

Chemical Calculations (Chemisches Rechnen). Von Sidney W. Benson-Univ. of Southern California. IX, 217 Seiten mit mehreren Abb. (New York 1952, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. Dollar 2,95.

Erfahrungsgemäß besteht zwischen dem Verständnis der allgemeinen chemischen Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten und der Anwendung dieses Wissens auf konkrete Fragestellungen im Sinne einer rechnerischen Erfassung eine Lücke. Das Buch von S. W. Benson stellt einen Versuch dar, diese Lücke zu überbrücken. In 17 Kapiteln mit vielen Übungsaufgaben und zahlreichen, bis in alle Einzelheiten durchgerechneten Beispielen wird dem Leser eine Einführung in die Möglichkeiten quantitativer Formulierungen und Berechnungen auf elementarster Basis geboten. Die Darstellung enthält nur die einfachsten Grundlagen. Die Behandlung chemischer Gleichgewichte auf der Grundlage gegebener thermochemischer Daten und viele andere Tatsachen, die der Studierende der Chemie bereits in den ersten Semestern lernt, werden nicht gebracht.

Das Buch dürfte daher weniger für die Studierenden der Chemie sondern mehr für interessierte Chemotechniker und Laboranten geeignet sein.

H. L. Schläfer (Frankfurt a. M.)

Die silikatischen Tonminerale. Von K. Jasmund-Göttingen. (Nr. 60 der Monographien zu „Angewandte Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik") 192 Seiten mit 43 Abb. 2., erweiterte Auflage (Weinheim/Bergstraße 1955, Verlag Chemie). Preis DM 17,60.

Daß bereits 3 Jahre nach Erscheinen der 1. Auflage das vorliegende Werk neu aufgelegt werden konnte, zeigt, welche Bedeutung das Problem der Tonminerale erlangt hat und wie günstig die 1. Auflage des Buches aufgenommen worden ist. Die Inhaltsaufteilung der 1. Auflage wurde zwar beibehalten, jedoch ihr Inhalt wesentlich erweitert. Der Umfang des Buches ist um 50 Seiten größer geworden, etwa 250 Literaturangaben wurden neu aufgenommen, womit sich die Zahl der Literaturstellen etwa verdoppelt hat. Wesentlich ist die Anfügung eines Sachverzeichnisses, das die Benutzung des Buches sehr erleichtert. Die Keramik, der hauptsächlichste technische Benutzer der Tonmineralien, arbeitet nicht mehr rein empirisch wie noch vor etwa 50 Jahren; ihre Methoden sind heute wissenschaftlich fundiert. Die eingehende Kenntnis ihrer hauptsächlichsten Rohstoffe ist daher heute für sie von fundamentaler Bedeutung. Die betrifft in erster Linie die kristallographischen Belange der Tonminerale, die

in dem vorliegenden Werk eine ausgezeichnete und eingehende Darstellung gefunden haben. Aus ihnen leitet sich das physikalisch-chemische Verhalten der Tonminerale ab, das seinerseits überwiegend in das Gebiet der Kolloidchemie fällt. Die ersten 39 Seiten des Buches behandeln in gedrängter Übersicht diese grundsätzlichen Verhältnisse. Gegenüber der 1. Auflage bedeutet das eine Erweiterung um 8 Seiten. Das ist besonders begrüßenswert, und es steht zu hoffen, daß weiter folgende Auflagen noch mehr in dieser Richtung tun werden. Man kann das vorliegende Buch jedem, der sich mit der silikatischen Technik, speziell der keramischen, beschäftigt, dringend zur eingehenden Lektüre empfehlen. Es bedeutet neben dem bekannten Buch von H. Salmang (Die Keramik, Physikalische und chemische Grundlagen, 3. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954) den ersten, gut gelungenen Schritt zu einer wissenschaftlichen Interpretierung der Grundlagen der Keramik in deutscher Sprache.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Elektronische Zeitschriften in Deutschland. Die ständig wachsende Bedeutung der Elektronik für Forschung und Industrie, insbesondere in der Meß- und Regeltechnik, gab zur Herausgabe von zwei Fachzeitschriften Veranlassung, nämlich 1. **„Elektronik“,** (München, Franzis-Verlag) 1. Heft Okt. 1954, monatl. DM 3,—; 2. **„Elektronische Rundschau“.** (Berlin, Verlag für Radio-Foto-Kino-Technik) 1. Heft Jan. 1955, monatl. DM 3,—.

Beide Zeitschriften haben sich zur Aufgabe gestellt, als Vermittler zwischen Theorie und Praxis zu wirken.

Die „Elektronik“ beschränkt sich auf die „modernen“ Anwendungsbereiche der Elektronen- und Ionenröhren einschl. der Transistoren, d. h. unter Ausschließung der Nachrichtentechnik. Sie gibt in zusammenfassenden Artikeln einen Überblick über den Stand der elektronischen Entwicklung, während die „Elektronische Rundschau“ auch Hochfrequenz- und Fernsehtechnik mitbehandelt. Hier sind besonders die Zeitschriftenauslese, die Patentschau sowie die Kurzreferate auf Karteikarten zu erwähnen.

Auch der „Nichtelektroniker“ kann sich beim Durchblättern der neuen Zeitschriften häufig von den eleganten und sicheren Methoden überzeugen, mit denen die Elektronik auf einfache Weise schwierige Meß- und Regelprobleme zu lösen gestattet.

Ad. Engelter (Marburg)

Referate

VI. Hochpolymere Stoffe

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Henglein, A.-Wuppertal, **Die Bildung von Graftpolymeren aus Polyacrylamid und Acrylnitril unter dem Einfluß von Ultraschallwellen.** (Makromol. Chemie. **14,** 128, 1954). (18 S.)

Polyacrylamid (I) wird durch Ultraschall abgebaut, Acrylnitril (II) polymerisiert. Beschallt man eine Lösung mit I und II, so entstehen mit sehr großer Geschwindigkeit Graft(Pfropf-)polymere. Beim Zerfall des I entstehen freie Radikale, die die Reaktion des II beschleunigen. Das als stabiles Kolloid entstehende Produkt ist meist wasser-unlöslich, doch hängt sein spezielles Lösungsverhalten von der Zusammensetzung ab. Der Reaktionsverlauf wird eingehend untersucht und ausführlich beschrieben. Nicht sämtliches abgebaute I wird zur Polymerisation verbraucht, denn es wird im Reaktionsprodukt niedrigmolekulares I gefunden. Es muß also auch eine inaktive Spaltung geben. Durch die eintretende Reaktionsbeschleunigung können noch so geringe Mengen wie

$3{,}5.10^{-4}$ Mol/Liter Polyacrylamid

nachgewiesen werden.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Schulz, R. u. A. Sabel-Mainz, **Ein verbessertes Verfahren zur Auflösung und Trocknung von Polymeren.** (Makromol. Chemie **14,** 115, 1954). (3 S.)

Feinste makromolekulare Fällungen werden durch Versprühen der polymeren Lösung in das Fällungsmittel erzielt. Die hierzu notwendige einfache Anordnung wird beschrieben.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Zöhrer, K. u. A. Merz-Hausen b. Brugg/Schweiz, **Beitrag zum Problem der Weichmacherwanderung.** (Kunststoffe **45,** 9, 1955). (4 S.)

10 qcm große Stücke aus 60% PVC und 40% Äthylhexylphthalat werden zwischen zwei zu prüfende Proben gelegt und bei 30, 50, 70° C 24 Stunden im Ofen mit 0,5 kg/qcm aneinandergepreßt. Die abgegebene und aufgenommene Weichmachermenge wird bestimmt und die Ergebnisse in Tabellen zusammengefaßt. Untersucht wird das Verhalten der Mischung gegen Polyäthylen, Kabelmantelmischung, Kalbsleder und Nitrozelluloselack. Zum Schluß wird gezeigt, daß auch polymere Weichmacher in geringer Menge auswandern.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

White, G. S. J.-Manchester, **Some Applications of Organic iso-Cyanates** (Einige Anwendungen von organischen iso-Cyanaten). (J. Soc. Dyers Colour. **70,** 481, 1954). (6 S.)

Herstellung, Eigenschaften und Reaktionen organischer iso-Cyanate werden kurz behandelt, wobei besonders auf ihr Verhalten gegenüber Verbindungen mit labilem Wasserstoff und die Polymerisation eingegangen wird. Auch auf die Gefahren im Umgang mit dieser Stoffklasse wird kurz hingewiesen. Es folgt eine Übersicht über ihre vielseitige technische Verwendung, wie z. B. als Bindemittel zwischen Textilfasern oder Metallen und Gummi, bzw. in der Schuhindustrie, ferner in Lacken oder als Textilappreturen. Ein besonders interessantes Anwendungsgebiet für organische iso-Cyanate stellt ihre Verarbeitung zu starren und elastischen Schäumen und Schwämmen dar, die auf den vielfältigsten Gebieten des täglichen Bedarfs sich den entsprechenden Kautschukgegenständen überlegen zeigten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Scholtan, W., **Molekulargewichtsbestimmung von Polyarcylamid mittels der Ultrazentrifuge.** (Makromol. Chemie **14,** 169, 1954). (9½ S.)

Das Polyacrylamid wurde durch Polymerisation aus einer 10%igen wäßrigen Lösung mit Kaliumpersulfat als Katalysator erhalten, und durch Acetonzusatz fraktioniert. Die Diffusionskonstanten D_0 wurden bei 20° C im Elektrophorese Apparat Fokal B untersucht und die Konstante aus vergrößerten Philpot-Svensson-Aufnahmen berechnet. Die Sedimentationskonstanten s_0 wurden in einer Phywe Ultrazentrifuge (50000 U/Min) bestimmt. Das Partialvolumen des Polyacrylamids ergibt sich aus der Extrapolation verschiedener wäßriger Lösungen zu 0,769 bei 20° C. Für den Molekulargewichtsbereich 10^4—10^6 erhält man

$Z\eta = 8{,}46 \cdot 10^{-4}\ M^{0{,}69}$
$s_0 = 8{,}17 \cdot 10^{-15} M^{0{,}31}$
$D_0 = 6{,}31 \cdot 10^{-6}\ M^{0{,}80}$

Aus diesen Gleichungen errechnet sich das Kuhnsche statistische Vorzugselement zu A_m = 10,8 A = 4 Grundmole = 10 Kettenglieder. Das Polymere in der Lösung ist ein teildurchspültes Knäuel.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Krügel, L., **Über die Verwendung von Schaumstoffen für die Isolierung von koaxialen Hochfrequenzkabeln.** (FTZ **7,** 221, 1954). (4½ S.)

Untersucht wird die Eignung von Schaumstoffen für die Isolierung von Hochfrequenzkabeln. Es wird gezeigt, daß Schaumstoffe neben vielen Vorteilen dadurch Nachteile besitzen, daß sich bei ihnen wegen ungenügender mechanischer Festigkeit Komprimierungen ergeben können, die zu Längsungleichmäßigkeiten der Kabel führen. Das Anwendungsgebiet der heute erhältlichen Schaummaterialien ist daher auf Spezialzwecke beschränkt.

F. Peters (Hagen)

Scheele, W., O. Lorenz, W. Dummer-Hannover, **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 1 Mitteilung. Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide** (I). (Kautschuk u. Gummi. **7,** WT 273, 1954). (6½ S.)

Vulkanisiert man Naturkautschuk in Gegenwart überschüssigen Zinkoxyds mit Tetraalkylthiuramdisulsiden (I) so läßt sich mit organischen Lösungsmitteln nur Zinkdialkyldithiocarbaminat (II) extrahieren. Der maximale bei der Vulkanisation erreichbare Umsatz des I und II ist unabhängig von der Temperatur und der Konzentration rund 66%. Der Gehalt der Vulkanisationsextrakte an freiem I nimmt mit der Vulkanisationsdauer bis auf Null ab. Eine Heißextraktion ist für kinetische Untersuchungen ungeeignet, da die Vulkanisation dabei weiter fortschreitet. Das freie I nimmt schneller ab, als II gebildet wird. Man muß deshalb zwei nebeneinanderlaufende Reaktionen annehmen. Zunächst reagiert der Kautschuk schnell mit I ohne Vulkanisation. Aus diesem Reaktionsprodukt spaltet langsam Dithiocarbaminsäure unter gleichzeitiger Vulkanisation ab. In den extrahierten Vulkanisaten bleibt um so mehr Schwefel zurück, je kürzer die Reaktionsdauer war. Daß sich nur II bei der I-Vulkanisation bildet, wird durch eine Dehydrierung des Kautschuks erklärt. Die Disulfide reagieren mit den d-Methylengruppen, es bilden sich Kettenradikale, die über C-C Bindungen Vernetzungen ergeben.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Jenckel, E.-Aachen, **Zur Wirkungsweise der Weichmacher.** (Kunststoffe **45,** 3, 1955). (6 S.)

Die Wirkung der Weichmacher auf nichtkristallisierende Kunststoffe, wie z. B. Polystyrol und Polymethacrylate läßt sich am einfachsten durch die Herabsetzung der Einfriertemperatur Tg messen, die man aus Volumen und Refraktionsmessungen erhält. Die Kurve der Abhängigkeit der Tg von Mischungsverhältnis ist um so stärker nach unten durchgebogen, je größer der Unterschied der Tg beider reiner Phasen sind. Es tritt damit verbunden eine Volumenkontraktion ein, auf die das Gleiche zutrifft. Sie ist molekular dadurch zu deuten, daß im erstarrenden Polymeren sich infolge der Unbeweglichkeit der großen Moleküle unterhalb Tg kleinste Hohlräume ausbilden, in die sich die kleineren Weichmachermoleküle einlagern können.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Wiloth, F. **Über den Mechanismus und die Kinetik der Caprolactum-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. I. Molekulare Verteilungsfunktion des linearen Poly-caprolactums (Perlon).** (Makromol. Chemie **14,** 156, 1954). (2 S.)

Die Perlonpolymerisate werden im System Wasser-Phenol unter Stickstoff bei 70° C fraktioniert und in Ameisensäure bei 20° C viskosimetriert. Außer Perlon 3 besitzen die 8 untersuchten Proben eine Normalverteilung nach Flory-Schulz. Aus der Fraktionierung ergibt sich $Pw/Pn \cong 1{,}3$-$1{,}6$. Die Abweichung von Wert 2 beruht auf der Eigenassoziation des Polymeren. Hierdurch werden bei den obersten Fraktionen zu viele niedrigmolekulare Anteile mitgerissen, wie die Unterfraktionierung einer hohen Fraktion zeigt. Aus Laborversuchen ergibt sich, daß die Normalverteilung bereits schon lange vor dem Ende der Reaktion bei schon 15% Lactamumsatz und einem Pn = 49 errreicht ist.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Mencik, Z. u. J. Lanikova-Brünn, **Über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskositätszahl von Polyvinylchloriden bis zu sehr kleinen Konzentrationen** (Makromol. Chemie **14,** 118, 1954). (3½ S.)

Das η_{sp}/c von Polyvinylchloridlösungen unbestimmten Molekulargewichtes in Cyclohexan und Tetrahydrofuran bei 25 ± 0,02° C verläuft im Konzentrationsbereich von 0,0231—0,6238 g/100 ccm linear. Es wurden Ubbelohde-Viskosimeter mit einem Kapillardurchmesser von 0,041, bis 0-066 cm und einer Auslaufszeit von 9,5—3,2 Min. benutzt. Die Zeitablesegenauigkeit war 0,3 sec.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Williams, M. L. u. J. D. Ferry-Madison, **Dynamic Mechanical Properties of Polyvinylacetate)** (Dynamisch-mechanische Eigenschaften von Polyvinylacetat). (J. Coll. Sci. **9,** 479, 1954). (13¼ S.)

Von einem unfraktioniertem Polyvinylacetat (Mn = 140000, Mw = 420000) wurde bei 9 Temperaturen zwischen 50—90° C die reelle und imaginäre Komponente des komplexen Schermoduls gemessen. Die Überlagerung ergibt Summenkurven, welche den Übergang vom kautschukelastischen zum glasfesten Zustand als Funktion der Frequenz bei 75° C darstellen. Aus ihnen werden die die reellen und imaginären Anteile des komplexen Schermoduls und der reelle Anteil der komplexen Viskosität berechnet. Gleichartig ausgewertete Messungen von

Mead und Fuoß der dielektrischen Dispersion und des dielektrischen Verlustes zeigen die Übereinstimmung der mechanischen und elektrischen Reduktionsfaktoren. Die scheinbare Aktivierungsenergie der Relaxation fällt mit der Temperatur stark ab. Die Verteilungsfunktionen der mechanischen und elektrischen Relaxationszeiten werden aus den Meßreihen nach verschiedenen Methoden berechnet und ergeben übereinstimmende Werte.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Cantow, H. J., J. Pouyet u. C. Wippler-Mainz, **Die Abhängigkeit der Viskosität von Polymethylmethacrylaten in Lösungen vom Geschwindigkeitsgradienten.** (Makromol. Chem. **14,** 110, 1954). (5 S.)

An Polymethylmethacrylaten mit einem $M_w=10^6$ wurde die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ (c = g/ccm) in Chloroform, Dioxan und Aceton als Funktion des Geschwindigkeitsgradienten G, mit G von 0,246 bis 1700 sec $^{-1}$ bestimmt. Das bei einem bestimmten, konventionellen G erhaltene $[\eta]$ wird als Z_η bezeichnet. Nimmt man an, daß Z_η für G = 0,246 der Grenzviskosität gleich ist, so erhält man für Polymethacrylat in Chloroform

$$Z_\eta = 6{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0{,}79} \qquad (M = 2{,}10^5 - 10^7)$$

Die Messungen mit G = 0,246 wurden in einem modifizierten Couette-Viskosimeter durchgeführt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Trementozzi, Q. A.-Springfield, **A Study of Polymethacrylic Acid by the Light Scattering and Osmometric Methods** (Untersuchungs der Polymethacrylsäure durch Lichtstreuung und Osmometer). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 5273. 1954). (3 S.)

Vier scharfe Fraktionen von Polymethacrylsäure wurden hinsichtlich der Abhängigkeit von der Konzentration anwesender Poly- und einfacher Elektrolyte durch Messung der Lichtstreuung und des osmotischen Druckes untersucht. Für den Fall, daß reines Äthanol als Lösungsmittel Verwendung fand, war ein ausgeprägter Donnan-Membraneffekt festzustellen, der bei Gegenwart von 0,125—0,250 M LiBr verschwand. Jedoch ergab sich in reinem Alkohol gegenüber der Lösung in alkoholischem LiBr das gleiche oder ein davon nur sehr wenig verschiedenes Molekulargewicht bei der Bestimmung nach der Lichtstreuungsmethode. Aber auch die Messung des osmotischen Druckes führte zu mit der Lichtstreuung übereinstimmenden Werten der Molekulargewichte und des 2. Virialkoeffizienten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

VIII. Faden- und Folienforschung

b) Faser- und Fadenzustand

Agster, A.-Reutlingen, **Zur Kenntnis des photochemischen Abbaus mattierter und nicht mattierter Cellulosefasern II.** (Melliand Textilber. **36,** 1, 1955). (4 S.)

Vf. referiert zunächst die Arbeit von Pinte und Rochas (Bull. Inst. Text. de France Nr. 31, Febr. 1952), derzufolge die Chlorung des Trinkwassers keine erhebliche Schädigung der Viskosereyon bewirkt, wem die in dieses Waser getauchte Faser anschließend in der Sonne beiichtet wird. Der bekannte schädigende Einfluß des Titanoxyds auf die Lichtbeständigkeit von Fasern wird durch eigene Versuche des Vf. mit Viskosereyon erhärtet, wobei aber Vf. findet, daß tiefmatte Faser lichtbeständiger als halbmatte ist; (Versuche mit Cupresa und einem präparierten Titanoxyd lassen keine ungünstige Wirkung des Titanoxyds erkennen). Günstige Ergebnisse werden auch bei Nachmattierung mit Titanoxyd gefunden. Optische Bleichmittel, mit denen Viskosereyon nachbehandelt wurde, bewirkten bei den Versuchen des Verf. keine Verminderung der Lichtbeständigkeit. Bei der Belichtung sowohl von mattierter wie nicht mattierter Viskosereyon wird eine Zunahme der Carbonylgruppen festgestellt, wohingegen nur bei der mattierten Faser eine Zunahme der Carboxylgruppen gefunden wird.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Cooke, T. F., J. H. Dusenbury, R. H. Kienle und E. E. Lineken-Bound Brook, N. J., **Mechanism of Imparting Wrinkle Recovery to Cellulosic Fabrics** (Mechanismus des Knitterfestmachens von Geweben aus Zellulosefasern). (Text. Res. J. **24,** 1015, 1954). (2^1/$_2$ S.)

Die Fähigkeit sich vom Knittern zu erholen ist wichtiger als der Knitterwiderstand, sie ist also der wichtigere Teil der Knitterechtheit. Die Untersuchungen der Verfasser betreffen die Behandlung von Cellulosefasern mit Melamin- und Harnstoff-Formaldehyd-Harzen. Es wird der Schluß gezogen, daß der wesentliche Vorgang in einer Verbesserung des elastischen Verhaltens der Faser, des Garnes und des Gewebes bestehe. Die Ursache dieser Veränderung sei eine Verknüpfung benachbarter Celluloseketten, sei es durch Van der Waalssche Kräfte, sei es durch chemische Reaktion zwischen Cellulose und Harz oder durch Harzbildung allein; hierdurch werde ein Abgleiten der Celluloseketten aneinander und damit das Auftreten bleibender Dehnung verhütet. Thermoplastische Harze mit elastomerem Verhalten erhöhen die Elastizität des Gewebes durch Erhöhung der Haftung der Garne aneinander, evtl. auch durch Verringerung der Garnreibung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen und Tierstoffe und -Strukturen

Baud, C. A.-Genève, **Der Doppelbrechungstest als Prüfungsmittel für die Erhaltung der Zell-Ultrastruktur im Elektronenbild.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 106, 1954). (2^1/$_2$ S.)

„Jede unter dem Elektronenmikroskop beobachtete Textur, welche nicht mit der von der Doppelbrechung in frischem Zustand abgeleiteten übereinstimmt, ist ein Artefakt"; das wird an dem leptonischen Aufbau von Nervenfaseraxonen gezeigt. Bei Fehlen dieses Tests kann zwischen mehreren elektronenmikroskopischen Darstellungen nicht entschieden werden. So ist auch kugelige Gestalt von Ca-Caseinatteilchen der Milch oder anderer Substanzen nur dann als reell anzusehen, wenn den frischen Objekten Strömungsdoppelbrechung fehlt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Dandliker, W. B., **Light Scattering of Isoionic Bovine Albumin** (Lichtstreuung von isoionigem Rinder-Albumin). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 6036, 1954). (3^1/$_2$ S.)

Gewöhnlich werden Bestimmungen der Molekulargewichte von Proteinen durch Lichtstreuungsmessungen in Elektrolytlösungen vorgenommen, um den Einfluß der elektrostatischen Ladung auszuschalten. Da hierbei aber eine beträchtliche Störung durch die Wechselwirkung zwischen Salz und Protein den Streuwert beeinflussen kann, wurde im

vorliegenden Falle versucht, ein Zweikomponentensystem aus salzfreiem Protein und Wasser zu realisieren, wobei man das Salz durch eine Mischbett-Ionenaustauschersäule entfernte. Dazu wurden Vergleichsmessungen in 0,15-M Natriumchlorid ausgeführt. Bei Abwesenheit von Salz erhielt man für Rinderalbumin lineare Abhängigkeit der Streuintensität von der Konzentration, und das so ermittelte Molekulargewicht stimmt gut überein mit den Werten, die nach anderen Methoden ermittelt wurden. Ferner konnte gezeigt werden, daß bei diesem Protein M. G.-Werte aus Salzlösungen meist zu hoch liegen, was auf Verunreinigungen zurückgeführt wird, die in salzfreier Lösung aggregieren und so vor Salzzugabe bei hoher Tourenzahl abzentrifugiert, oder auch einfach abfiltriert werden können. Die beschriebene Methodik scheint auch für die Untersuchung salzfreier Lösungen von anderen Proteinen Vorteile zu bieten, wobei die Ionen durch Ionenaustausch oder Elektrodialyse entfernt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Roughton, F. J. W.-Cambridge, **Rapid Reactions in Biology** (Schnelle Reaktionen in der Biologie). (Disc. Far. Soc. **17,** 116, 1954). (4¼ S.)

Es wird zunächst eingegangen auf biologische Bedeutung und historische Entwicklung der Methode von Hartridge und Roughton zur Messung der Geschwindigkeit schneller chemischer Reaktionen in Lösungen, wobei die Halbwertszeiten zwischen 10 und 0,001 Sekunden liegen. Dazu behandelt der Autor als neuere Anwendungsbeispiele hierfür bereits abgeschlossene bzw. noch laufende eigene Untersuchungen und stellt die gewonnenen Ergebnisse zur Diskussion. Es handelt sich dabei um folgende Forschungsarbeiten: 1. Bestimmung der Zeit, die das Blut in engem Kontakt mit der Luft in den Lungen des gesunden Menschen verweilt, sowie des Gradienten gelöster Gase im Blut selbst; 2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die 4 aufeinanderfolgenden Reaktionsstufen bei der Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf Hämoglobin; 3. Mögliche Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei der Kombination von Enzym und Substrat aus kinetischen Messungen während einer kurzen Induktionsperiode nach der Mischung von Enzym und Substrat.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chance, B. u. V. Legallais-Philadelphia, **Regeneration and Recirculation of Reactants in the Rapid-Flow Apparatus** (Regenerierung und Neuzirkulation der Reaktanten in der Schnell-Fließ-Apparatur). (Disc. Far. Soc. **17,** 123, 1954). (5½ S.)

10- bis 100-fache Steigerung der Leistungsfähigkeit einer Schnell-Fließ-Apparatur, die die Untersuchung der labilen Zwischenkörper ohne zusätzlichem Aufwand an Enzymlösung gestattet, wurde von den Autoren erreicht. Dazu wurden zwei verschiedene Anordnungen entwickelt, wovon die eine hauptsächlich eine Modifikation der kontinuierlichen Fließmethode von Hartridge und Roughton mit Aufnahme der Absorptionsspektren der Enzym-Substratkomplexe darstellt. Man nützt dabei die Beobachtung aus, daß das Reaktionsprodukt, nämlich der Zwischenkörper aus Enzym und Substrat, instabil ist und so das freie Enzym bald wieder zurückgebildet wird. Die 2. Apparatur dient zur Untersuchung der Kinetik der Komplexbildung. Konstruktionselemente, wie auch Arbeitsweise werden eingehend beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kurash, F.-Philadelphia, **The Interaction of Optically Isomeric Dyes with Human Serum Albumin.** (Die Wechselwirkung zwischen optisch-isomeren Farbstoffen und menschlichem Serum-Albumin). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 5536, 1954). (6½ S.)

Die gegenseitige Beeinflussung von menschlichem Serumalbumin und optisch isomeren Formen eines anionischen Azofarbstoffes wurde untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß hier ebenso eine Dreipunkt-Wechselwirkung vorliegt, wie sie auch für strukturell verwandte, aber farblose Anionen gefunden wird. Da beim optisch-isomeren Farbstoff die Kombination stets durch die gleichen Strukturelemente des Proteins erfolgt, ist daraus zu schließen, daß sich diese in hohem Maße einer vorgegebenen Konfiguration anpassen können. Jedoch zeigt sich in mancher Beziehung auch eine gewisse Selektivität, wie durch Modellsubstanzen nachzuweisen war. Zur Erklärung der festgestellten Bindungsverhältnisse beim Serumalbumin wird angenommen, daß innerhalb des Albuminmoleküls die Anziehung zwischen den Helices größtenteils relativ schwach ist, wenn man andere Proteine, wie z. B. γ-Globulin, zum Vergleich heranzieht. Im Verhalten des Serumalbumins bei Denaturierungsversuchen findet diese Anschauung eine Stütze, wie auch durch den geringen Einfluß des p_H-Wertes auf dieses Protein. Sie läßt die Möglichkeit verschiedener Orientierung der einzelnen Aminosäurenreste relativ zueinander zu, wodurch zu erklären wäre, daß die an einer Kombination mit Farbstoffen beteiligten Bezirke verschiedenartige Konfigurationen einnehmen können. Die Bindung kleinerer Moleküle hieran erfolgt innerhalb des Proteinmoleküles und bewirkt weitere Auflockerung der Proteinspiralen, was wiederum die Bindung weiterer kleiner Moleküle erleichtert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Douglas, H. W.-Liverpool, **Electrophoretic Studies on Bacterial Spores. Part I. Resting Spores of B. Megatherium and B. Subtilis** (Elektrophoretische Untersuchungen an Bakterien-Sporen. Teil I. Unversehrte Sporen von B. Megatherium und B. Subtilis). (Trans. Far. Soc. **51,** 146, 1955). (6¼ S.)

Unter Verwendung einer Mikromethode wurden unversehrte Sporen von B. Subtilis und B. Megatherium in ihrem elektrophoretischen Verhalten untersucht und zwar hinsichtlich der Abhängigkeit von p_H, Ionenstärke und Zugabe oberflächenaktiver Agentien. Hierbei zeigt sich verschiedenes Verhalten der beiden Sporenarten und dies eröffnet die Aussicht, daß Sporen von anderen Organismen und verschiedener Kulturen durch diese phys.-chem. Methode unterschieden werden können. Offensichtlich erhalten die Sporen ihre effektiven Ladungen erst durch Ionenadsorption an den Oberflächen, die sich bei beiden Arten stark unterscheiden. Die Ergebnisse werden diskutiert und die Parallelen aufgezeigt, die sich beim Vergleich mit früheren Messungen an anderen Bakterien ergeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wang, J. H., C. B. Anfinsen und F. M. Polestra-New Haven, Connecticut, **Theory of the Self-diffusion of Water in Protein Solutions. A New Method for Studying the Hydration and Shape of Protein Molecules** (Theorie der Selbstdiffusion von Wasser in Proteinlösungen. Eine neue Methode zur Untersuchung von Hydratation und Gestalt von Proteinmolekülen). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 4755, 1954). (8½ S.)

Es wird eine Theorie zur quantitativen Erfassung der Selbstdiffusion des Wassers in Proteinlösungen

entwickelt. Diese gestattet, das entgegengerichtete Problem der Proteinhydratation unter neuem Gesichtspunkte zu betrachten. Die Hydratation der Proteine, wie sie durch die vorliegende Theorie aus den Daten über die Selbstdiffusion berechnet werden kann, erweist sich demnach als unabhängig vom Molekulargewicht des Proteins und hängt für manche Eiweißkörper, wie z. B. Ovalbumin, nur wenig von der Molekügestalt ab. Für letzteres werden Angaben über den Grad der Hydration (0.18 ± 0.01 g Wasser pro g Trockenmasse bei 10° in salzfreier, isoelektrischer Lösung) gemacht, sowie daraus unter Hinzuziehung des Diffusionswertes die Achsenverhältnisse zu 2,6 : 1 : 1 berechnet. Diese Ergebnisse werden diskutiert und mit, nach anderen Methoden für Lösungen des gleichen Proteins ermittelten Werten verglichen. Daran schließt an eine Prüfung älterer Viskositätsbestimmungen und die Kritik der gewöhnlichen Interpretation der „Intrinsic" Viskosität.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schauenstein, H. und G. M. Perko-Graz, **Untersuchungen über die Proteinstruktur. III. Mitteilung: Hydantoine als Modellkörper für den Peptenolateffekt.** (Z. Elektrochem. **58,** 883, 1954). (4 S.)

Die UV-Absorptionsspektren von Hydantoin, 5-Methyl- und 3,5-Dimethylhydantoin wurden in saurer und alkalischer Lösung aufgenommen. Dabei war festzustellen, daß eine NH-CO-Gruppe des Hydantoins in 0,1-n Lauge dissoziiert, wobei im Anion die Enolatstruktur überwiegt. Allerdings ist dort das „Gewicht der Mesomerie" nicht so stark auf die Seite dieser Form verschoben, wie bei Triazinen oder Dioxypiperazinen. Der Stickstoff der ionisierenden NH-CO-Gruppe muß der in Position 3 stehende sein. Die spektralen Eigenschaften der Hydantoine belegen die Triazinstruktur und sprechen gegen eine Amino-Hydantoinstruktur.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Seith, W. und Ludwig, R.-Münster, **Ein Beitrag zur Aufklärung der Diffusionsvorgänge im System Kupfer-Nickel.** (Z. Metallk. **45,** 401, 1954). (7 S.)

Kupfer-Nickel-Diffusionsproben wurden mikroskopisch untersucht. Auf diese Weise konnten die mit dem Kirkendall-Effekt (vgl. W. Seith und A. Kottmann, Angew. Chem. **64,** 379 (1952), referiert Kolloid-Z. **129,** 149, 1952) verbundenen Sekundärerscheinungen wie Einschnürungen (Lochbildung) auf der Kupferseite, Wülste (Neubildung von Gitterebenen) auf der Nickelseite näher untersucht werden. Ein wesentlicher Anteil der Diffusion erfolgt durch die Löcher hindurch, d. h. durch die Dampfphase. An den neu gebildeten Nickeloberflächen wurde verstärkte Korngrenzendiffusion beobachtet. Die Angaben von R. S. Barnes, Proc. Phys. Soc. London B. **65,** 512, 1952, wurden bestätigt und ergänzt.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Kröger, C.-Aachen, **Die Gewinnung einheitlicher n-Paraffine aus hochsiedenden paraffinbasischen Gasölen.** (Erdöl und Kohle **7,** 811, 1954). (5½ S.)

Aus stark paraffinhaltigen Aramco-Öl werden die Einzelglieder der homologen n-Paraffine isoliert. Dabei wird die Wirksamkeit der dazu benutzten Verfahren, wie Lösungsmittelentparaffinierung, Harnstoffadduktfällung, chromatographische Adsorptionsanalyse verglichen. Es ergibt sich, daß zur Gewinnung reiner n-Paraffinprodukte und zur Verbesserung des Kälteverhaltens des Öles die Harnstoffadduktentparaffinierung der Lösungsmittelentparaffinierung überlegen ist. Durch fraktionierte Harnstoffadduktfällung läßt sich eine Trennung der n-Paraffine bezüglich der Molekülgröße erreichen und diese Fraktionen können chromatographisch in einzelne n-Paraffinglieder zerlegt werden.

E. Koch (Frankfurt/Main)

XVII. Laboratoriumsverfahren

b) Analyse

Schönfeldt, N.-Gothenburg (Schweden), **A Method for the Quantitative Determination of Ethylene Oxide Adducts in Their Aqueous Solutions or Dispersions** (Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Äthylenoxyd-Addukten in deren wäßrigen Lösungen oder Dispersionen). (J. Am. Oil. Chem. Soc. **32,** 77, 1955). (2 S.)

Nach einem Überblick über die gebräuchlichen Methoden, wird eine neue quantitative Bestimmung beschrieben, die auf der Additionsbildung von Äthylenoxyden mit Ferrocyanwasserstoffsäure beruht. Die Äthylenoxydaddukte werden in salzsaurer Lösung mit einem Überschuß einer bekannten Menge Ferrocyanwasserstoffsäure gefällt, der Niederschlag abfiltriert und durch Rücktitration mit Zinksulfat der Verbrauch an Ferrocyanwasserstoffsäure bestimmt. Es ergibt sich ein mittlerer Fehler von höchstens 8%, bei Addukten mit mehr als 9 Äthylenoxyden von unter 5%. Die Reaktion findet an der Äthylenoxydkette statt und für 6 Äthylenoxyde wird etwa ein Mol Ferrocyanwasserstoffsäure verbraucht.

E. Koch (Frankfurt/Main)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Heidemann, W.-Bochum, **Technische Maßnahmen zur Staub- und Silikosebekämpfung im Steinkohlenbergbau.** (Glückauf **89,** 902, 1954). (4½ S.)

Da bekanntermaßen nur Staubteilchen unter 5 μ in die Alveolen der Lunge eindringen können, müssen die zur Staubmessung verwendeten Meßverfahren den Anteil des Staubes unter 5 μ angeben. Ferner kommt es auf die Ermittlung der Anteile an Sandstein, Sandschiefer und Schiefer an. Nach längeren Untersuchungen wurden für die Zwecke der Staubuntersuchungen dem Tyndalloskop und als Zusatzgeräten dem Projektionsmikroskop der Firma Leitz, Wetzlar, und dem Bergbaukonimeter die Brauchbarkeit zuerkannt. Die Arbeitsweise dieser Geräte wird kurz beschrieben.

F. Peters (Hagen)

Berichtigung

zur Arbeit

Die Temperaturabhängigkeit der Wechselstromelektroosmose VI.

Von Z. László (Budapest)

Kolloid-Z. **141,** 4 (1955)

In Tabelle 4 muß die letzte Kolumne statt „2—1" jeweils „1—2„ lauten.

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 140 und 141 (1955)

O. = Originalarbeit, **Dk.** = Diskussionsbemerkung, **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht, **W. T. S.** = Wissenschaftlich-technischer Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referat, **Berichtig.** = Berichtigung, **Nachr.** = Nachruf.

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**140** oder **141**) an, die zweite die Seitenzahl

Agster, A., Zellulosefasern, photochem. Abbau. **R. 140,** 184
— photochemischer Abbau mattierter und nicht mattierter Cellulosefasern II. **R. 141,** 190
Alberty, R. A., Sedimentationskoeffizient, zeitliche Änderung. **R. 140,** 46
Alexander, A. E., s. A. J. G. Allan
Allan, A. J. G. u. A. E. Alexander, Monomolekulare Schichten. **R. 140,** 48
Allen, J. A. und C. J. Haigh, Nickeloxalat. **R. 140,** 173
Allen, V. T., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Altenburg, K., Platzwechselvorgänge, Einfluß v. Ultraschall. **R. 140,** 45
Altier, M. W. u. a. s. M. Morton
Anders, H., Staub, Abscheidung. **R. 140,** 64
Andersen, G. s. H. Thiele
Andrews, D. H. u. a. s. J. Gordin Kaplan
Anfinsen, C. B. u. a. s. J. H. Wang
v. Angerer, E., Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. **B. 141,** 47
Arend, H., R. Broser-Warminsky u. F. Ruska, Elektronenmikroskop, Leuchtschirme. **R. 141,** 60
Arndt, U. W. s. D. P. Riley
Arnold, W., Kunstharzleime. **R. 140,** 178
Awe, W., F. Neuwald u. G. A. Ulex, Papierchromatogramm, Jod-Azid-Reaktion **R. 140,** 63
Azzam, A. M., Ionensolvatation, Theorie. **R. 140,** 168

Baarson, R. E. und J. R. Parks, Flotation. **R. 140,** 60
Badve, M. G. u. a. s. T. Barnabas
Ballun, A. T. u. a. s. G. E. Kapella
Balwit, J. S. u. a. s. E. J. Lawton
Bandel, W., Alkalizellulose. **R. 141,** 53
Banerji, S. K., A. K. Dey u. S. Ghosh, Zinkoxydhyrat, Untersuchg. **O. 141,** 104
Barbier, G., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Barnabas, J., Phenole, Identifikation. **R. 140,** 63
— u. a. s. T. Barnabas
Barnabas, T., M. G. Badve u. J. Barnabas, Papierchromatographie, Trennung v. Alkalimetalle durch ——. **R. 140,** 63
Barnard, W. S., A. Palm, P. B. Stam u. a., Haarfasern. **R. 140,** 184
Barnard, W. S. und H. J. White, Viskosereyon-Einzelfaser, Quellung. **R. 140,** 53
Baron, T. s. A. Oppenheim
Bartels, G. E. u. a. s. G. E. Kapella
— u. a. s. J. V. Karabinos
Basu, S. und A. K. Sircar, Polyelektrolyte. **R. 141,** 118
Bates, T. F., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Baud, C. A., Doppelbrechungstest als Prüfungsmittel f. d. Erhaltg. d. Zell-Ultrastruktur im Elektronenbild. **R. 141,** 190
Baumann, F. s. W. Helling
Bhattacharya, Amal K. und Abani K. Bhattacharya, Kinetics of Slow Coagulation of Lyophobic Sols. **O. 141,** 95
Bhattacharya, Abani K. s. Amal K. Bhattacharya
Becker, G. W., Mechanische Relaxationserscheinungen in nicht weichgemachten hochpolymeren Kunststoffen. **O. 140,** 1
Becker, H. D. u. a. s. F. Scheffer
Bellamy, O. B., u. a. s. Ch. Kirkwood
Bender, M., Glas-Oberfläche. **R. 140,** 173
Benerito, R. R. s. W. S. Singleton
Beniers, M. s. H. Boenig
Benoit, H. s. C. Wippler
Benson, S. W., Chemical Calculations, **B. 141,** 187
Bergin, M. J. und A. H. Heyn, Kationenaustauscher-Membranen. **R. 140,** 169
Bergmann, L., Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. **B. 141,** 52
Bergstermann, H., Serumeiweißreaktionen. **R. 140,** 188
Berndt, W. u. a. s. E. Treiber
Bethge, H., Abdruckverfahren. **R. 141,** 123
— und O. Schaffer, Kupferkristalle, Spiralwachstum. **R. 141,** 122
Biancheria, A. und G. Kegeles, Ultrazentrifugen-Rotor, Temperatur. **R. 140,** 45
Billmeyer, F. W., Lichtstreuung. **R. 140,** 47
— s. R. Roberts
Biserte, C. und R. Scriban, Bierproteine. **R. 140,** 189
Bisset, D. C. und J. Iball, Strontium-Seifen, Mehrfachschichten. **R. 140,** 183
Blanke, I. u. a. s. H. v. Guttenberg
Blom, A. V. Grenzschicht zw. Eisen und Anstrich. **R. 141,** 120
— Grundlagen der Anstrichwissenschaft. **B. 141,** 46
Bodamer, G. W. u. a. s. A. G. Winger
Boenig, H. und M. Beniers, Viskose, Reifegrad. **R. 140,** 54
Boult, E. H. und H. R. Thirsk, Filme, anodische. **R. 140,** 183
Boyer, R. J. s. D. J. Streeter
Bradley, W. F., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Bramston-Cook, H. E. und W. E. Elwell, Alkylbenzole. **R. 140,** 184
Brass, P. D. s. C. P. Roe
— s. Ch. Roe
Breuer, H., Staubmeßverfahren. **R. 141,** 124
Breusch, F. L. Lehrbuch der gesamten Chemie. **B. 140,** 44
Brill, R., Kristallstrukturbestimmungen, Neutronenbeugung. **R. 140,** 172
Broda, E., Advances in Radiochemistry. **B. 141,** 50
Broens, O. u. F. H. Müller, Hochpolymere Mischsysteme, dielektrisches Verhalten. Ein Beitrag zum Problem der Weichmachung. I. **O. 140,** 121
— Mischsysteme, Verhalten hochpolymerer dielektrischer. II. **O. 141,** 20
Broser-Warminsky, R. s. H. Arend

Brown, H. M. u. a. s. Ch. B. Kirkwood
Brown, R. A., D. Krichevsky u. M. Davies, Molekulargewichtsbestimmung, nach dem Archibald-Verfahren. **R. 140,** 46
Broughton, G., Kolloide, Oberflächen. **R. 141,** 52
Buhl, R. u. a. s. H. Seifert
Buechle, A. M. u. a. s. E. J. Lawton
Buzágh, A., Kolloidik **B. 140,** 166
— u. Szántó, Quarzsuspensionen, Einfluß der Temperatur auf das Sedimentvolumen. **0. 141,** 1
— u. Wolfram, Kinetik der Peptisation III. **O. 141,** 126

Cailléré, S., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Cantow, H. J., J. Pouyet und C. Wippler, Viskosität v. Polymethylmethacrylaten. **R. 141,** 190
Carlsson, O., Bausteine, Porengröße und Frostbeständigkeit. **R. 140,** 59
Carpenter, E. s. L. M. Soffer
Carpréni, G. und J. Chouteau, Peptidbindung. **R. 140,** 172
Carteret, N. J. s. B. C. Hafford
Catsiff, E. s. A. V. Tobolsky
Chance, B. u. V. Legallais, Regenerierung u. Neuzirkulation d. Reaktanten i. d. Schnell-Fließ-Apparatur. **R. 141,** 191
Chang, C. S., Aminflotation. **R. 140,** 192
Chatterjee, B. K. und S. R. Palit, Blei- und Zinkseifen. **R. 140,** 49
Cheesman, D. F. u. H. Schuller, Pepsin, Oberflächen-Denaturierung. **R. 141,** 55
Choudhury, A. K. s. P. R. Sinha
Choudhury, B. K. u. a. s. B. N. Ghosh
Chouteau, J. s. G. Carpréni
Cockbain, E. G., Na-Dodecylsulfat, Adsorption an Öl-Wasser. **R. 140,** 48
Cohn, Ch. s. J. Ducleaux
Coleman, D., Äthylen-terephtalat. **R. 141,** 54
Coleman, N. T., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111 [**141,** 110
Comer, J., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T.**
—, J. J., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Cooke, T. F., J. H. Dusenbury, R. H. Kienle u. E. E. Lineken, Mechanismus d. Knitterfestmachens. **R. 141,** 190
Cramer, F., Einschlußverbindungen. **B. 140,** 45
Crampsey, E., H. Gordon und J. W. Sharpe, Latex, elektronenmikroskop. Untersuchg. **R. 140,** 52
Crookston, N. J. s. Ph. C. Schere
Cross, B. u. a. s. V. D. Hospelhorn
Crowe, J. B. s. F. L. Diehl
Cruse, K. und R. Huber, Hochfrequenztitration. **R. 141,** 60
Cunningham, R. E. s. A. T. Gwathmey

Dandliker, W. B., Lichtstreuung von isoionigem Rinder-Albumin. **R. 141,** 190
Davies, M. u. a. s. R. A. Brown
Davis, L. E., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
De, P. K. u. a. s. B. N. Ghosh
Deeg, E. s. A. Dietzel
Desai, C. M. s. H. J. Kazi
Desnuelle, P. s. P. Savary
Dettmar, N. und W. Schwarz, Elektronenfärbung. **R. 140,** 50
Dey, A. K. u. a. s. S. K. Banerji
— u. a. s. N. K. Kulrestha
— u. a. s. K. Ch. Varsshney
Dicastro, G. und M. San Marco, Papierelektrophorese. **R. 141,** 124
Diehl, F. L. und J. B. Crowe, Waschvermögen **R. 140,** 186
Dietz, W. s. M. Wick [122
Dietzel, A. und E. Deeg, Anisotropien. **R. 141,**
Dinger, K., Tafelglas, opt. Prüfung. **R. 141,** 57
Dole, M., C. D. Keeling und D. G. Rose, Polyäthylen. **R. 140,** 179
Dolmetsch, H., Faserzellulose, morpholog. Voraussetzg. **R. 140,** 53
D'Or, L. und A. Orzéchowski, Mischkatalysator, Oberfläche. **R. 140,** 174
Dorgelo, G. u. a. s. W. M. H. Sachtler
Doty, P. s. G. Ehrlich
Douglas, H. W., Elektrophoret. Untersuchg. an Baktèriensporen I. **R. 141,** 191
Drechsler, M. u. E. W. Müller, Feldelektronenmikroskop. **R. 140,** 190 [185
Drijvers, L., Integrationsfärbemethode. **R. 140,**
Ducleaux, J. u. Ch. Cohn, Osmose. **R. 140,** 168
Dühmke, M. u. K. G. Georgi, Metallschichten, Dicke dünner —. **R. 140,** 61
Dummer, W. u. a. s. W. Scheele
Dunning, H. N., Mesoporphyrin IX, Grenzflächenaktivität. **R. 140,** 175 [118
—, W. J., Kautschukkristallisation, Kinetik. **R. 141,**
Dusenbury, J. H. u. a. s. T. F. Cooke

Eberle, H., Papierchromathogramme u. Elektropherogramme, Auswertung. **R. 140,** 62
Ehrlich, G., Elektrolyte. **R. 141,** 119
— u. P. Doty, Makro-Ionen, polymere Ampholyten. **R. 140,** 52
— u. G. B. B. M. Sutherland, Proteine, Ultrarotuntersuchg. **R. 140,** 187
Eisenkolb, E., Pulvermetallurg. Werkstoffe. **R. 141,** 59
Ekwall, P., Assoziationskolloide. **R. 140,** 185
Elder, M. E. s. S. H. Maron
Eldern, M. B. u. a. s. S. H. Maron
Elfisch, B., Metall-Lackierung, Reaktionsprimäre. **R. 140,** 53
Ellis, D. s. D. M. Surgenor
Elwell, W. E. s. H. E. Bramston-Cook
Engström, A. s. P. W. Lange
Esquevin, J., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Estermann, K. H., Sintereisen und Sinterstahl. **R. 141,** 123
Evans, U. R., Korrosionsproblem. **R. 141,** 58

Falkenhagen, H., Elektrolyte. **B. 141,** 113
— u. M. Leist, Leitfähigkeitstheorie. **R. 141,** 116
Feldon, M., D. R. Hammel u. B. W. Laundrie, Elastomere. **R. 141,** 118
Ferry, J. D. s. W. M. Sawyer
— s. M. L. Williams
Fieser, L. F. u. M. Fieser, Organische Chemie, Lehrbuch. **B. 141,** 50
Finkelnburg, W. u. W. Humbach, Ionisierungsenergien, Atome. **R. 141,** 116
Fisher, H. M. u. a. s. S. C. Sun
Flett, L., Synthet. Reinigungsmittel. **R. 140,** 184
Flory, P. J. s. T. G. Fox, jr.
— —, Viskositätszahl-Daten. **R. 140,** 181
Fong, W. u. W. H. Ward, Waschwirkung. Rolle v. schmutztragend. Zusätzen. **R. 140,** 185
Fortess, F., Silikonharze. **R. 141,** 119
Foster, G. L., Phenol-Styrol-Reaktionen. **R. 140,** 52
—, J. F., E. G. Samsa u. G. F. Hanna, Proteine. **R. 141,** 121
—, M. D., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111

Foster, W. R., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Fox, jr., T. G. u. P. J. Flory, Polystyrol. **R. 140,** 179
— u. P. J. Flory, Polyisobutylen. **R. 140,** 181
— s. P. J. Flory
Franssen, H., Buntmetallhalbzeug. **R. 141,** 59
Fraser, M. J. u. a. s. J. Gordin Kaplan
Frieser, H., I. Johann u. E. Klein, Emulsionen, photograph. **R. 140,** 64
Fritz, W. u. H. Kroepelin, Viskositätsmessungen. **O. 140,** 149
Frysinger, G., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Fuhrmann, W., Haare. **R. 141,** 54
Fujita, H., K. Mitsuhashi u. T. Romma, Viskosität v. Natriumpolyacrylat. **R. 141,** 119
Funes, G. s. F. Parisi

Gaeng, F. E., Schaum. **R. 140,** 188
Galler, F., Metalloberflächen, mikroskop. Untersuchg. **R. 140,** 62
Garner, F. H. u. A. H. P. Skelland, Tropfen. **R. 140,** 192
Garton, G. u. J. Turkevich, Katalysator, Strukturveränderungen. **R. 140,** 176
Gautier, J. A. u. J. Renault, Pyridin-Kerne, Moleküle mit langer Kohlenwasserstoffkette. **R. 140,** 172
Geiser, P. E. u. a. s. J. E. Kircher
Georgi, K. C. s. M. Dühmke
Gerhardt, O., Rostschutz. **R. 140,** 182
Gevers, R., Korrosionsfiguren. **R. 140,** 61
Ghosh, B. N., Membran, Zeta-Potential. **R. 140,** 46
—, B. K. Choudhury u. P. K. De, Glasmembran, Zeta-Potential. **R. 140,** 46
— u. a. s. S. K. Banerji
— s. S. R. Gupta
— u. a. s. N. K. Kulrestha
— u. a. s. K. Ch. Varsshney
Glaser, M. A., Silikon-Schutzlacke. **R. 141,** 118
Glazer, J. u. J. H. Schulman, Vulkanisation. **R. 140,** 178
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. **B. 140,** 167
Gnichtel, H. u. a. s. W. Lautsch
Gnichtel, J. u. a. s. W. Lautsch
Goldstein, M. u. M. E. Reichmann, Desoxypentose-Nukleinsäure, Strömungsdoppelbrechg. **R. 140,** 46
Goldsztaub, S., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Gordon, H. u. a. s. E. Crampsey
Goring, D. A. I., Natrium-Carageenat-Lösungen. **R. 141,** 55
Gorter, E., Heparin u. Eiweiß. **Berichtig. 140,** 192
Gössner, W., Nucleinsäurenachweis. **R. 140,** 186
Götte, E., W. Kling u. H. Mahl, Waschvorgang unter d. Elektronenmikroskop. **R. 141,** 120
Göttner, G. H., Filtration v. Mischungen. **R. 140,** 63
Greene-Kelly, R., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
de Groot, S. R. u. a. s. G. J. Hooyman
Guggenheim, E. A. u. J. E. Prue, Physicochemical Calculations. **B. 141,** 114
Guillien, R. u. G. Hermann, Serumeiweiße. **R. 141,** 122
Guinand, S. u. J. Tonnelat, Makromolekulare Lösungen. **R. 141,** 116
— —, Lichtstreuung, Beschreibg. eines Turbidimeters. **R. 140,** 62
Günther, H., Porenprüfungen, Ferroxylprobe. **R. 140,** 62
Gupta, S. L., Elektroden. **O. 141,** 100
— Mutual Coagulation of Colloids. **O. 141,** 102
—, S. R. u. S. Ghosh, Farbschattierungen wäßriger Eisenoxydsole. **O. 141,** 42
Gustafsson, K. u. a. s. T. Hultin
v. Guttenberg, H., G. Nehring u. I. Blanke, Säurefeste Wuchsstoffe. **R. 140,** 57
Gwathmey, A. T. u. R. E. Cunningham, Kupfereinkristall, katalytische Eigenschaften. **R. 140,** 175

Haase, L., Deckschichten. **R. 141,** 58
—, Th., Keramische Massen. **R. 141,** 58 [48
Hachihama, Y. u. I. Hyashi, Polyamide. **R. 140,**
Hagen, C. u. G. Pahl, Schaumgummi. **R. 140,** 180
Hafford, B. C. u. N. J. Carteret, Natriumphosphate, entwässert. **R. 140,** 184
Haigh, C. J. s. J. A. Allen
Haller, R., Viskosekunstseide u. Kupferkunstseide. **R. 140,** 53
Hamburger, W. J. u. a. s. M. M. Platt
Hammel, D. R. u. a. s. M. Feldon
Hanna, G. F. u. a. s. J. F. Foster
Harrington, B. J. u. a. s. R. F. Peterson
Harris, J. C., M. R. Sullivan u. L. E. Weeks, Reinigungsmittel, Bewertung. **R. 140,** 184
—, N., Handbook of Textile Fibers. **B. 141,** 115
Harrison, V. G. W., Rheology. **B. 140,** 167
— s. W. Kochanowsky
Harmsen, G. J., J. van Schooten u. J. Th. G. Overbeck, AgJ-Sol, Viskosität. **R. 140,** 177
Hartmann, H., Chemische Bindung auf quantentheoretischer Grundlage. **B. 141,** 50
— J. s. F. Patat
Hathaway, J. C., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Hauser, E. A., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
— Siliconkautschuk. **R. 141,** 117
— Kautschuk. **R. 141,** 117
Hebberling, H., Rostschutz. **R. 140,** 182
Hecht, H., Bierschaum u. Reinigungsmittel. **R. 140,** 189
Heering, H., Kunststoffe. **R. 141,** 54
Hegemann, F. u. B. Pfab, Natriumbestg., flammenphotometrische. **R. 140,** 63
Heidemann, W., Staub- u. Silikosebekämpfung im Steinkohlenbergbau. **R. 141,** 192
Heitz, E., Chloroplasten, Kristallgitterstruktur. **R. 140,** 58
Helling, W. u. F. Baumann, Reinstaluminium. **R. 140,** 191
Hellmuth, H. s. W. Kellner
Helm, E., B. Nohr u. R. S. W. Thorne, Hefeflockung. **R. 140,** 189
Hemfort, H. s. W. Opdenberg
Henglein, A., Bildung von Graftpolymeren, **R. 141,** 188
Henglein, F. A. u. W. Krohe, Gelbildung, Methyl-silanolen mit Monokieselsäure. **R. 140,** 49
Hénin, S., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Hellman, N. N. u. a. s. I. A. Wolff
Herak, J. u. B. Tezak, Koagulationseffekte am Silberbromid-Sol. **R. 140,** 176
Hermans, P. H. u. A. Weidinger, Zellulosefasern, Kleinwinkelstreuung. **R. 140,** 183
Herrmann, E. u. S. Maricić, Bauxite, Gesetzmäßigkeit. **R. 140,** 170
—, G. s. R. Guillien
—, O. u. H. Phisterer, WO_3, Reduktion. **R. 140,** 60

Hertwig, H., Induktivitäten. **B. 140,** 167
Hess, K., Langperiodeninterferenzen. **R. 140,** 185
— Zwickelprotein u. Haftprotein im Weizenmehl. **O. 141,** 61
Hessler, L. E. u. R. E. Power, Zellulosefaser, Jodadsorption. **R. 140,** 55
Hettche, O., Trink- u. Abwasser, Bestimmg. grenzflächenakt. Stoffe. **R. 141,** 56
Heunert, H. H., Makrophotographie. **B. 140,** 167
Heyn, A. H. s. M. J. Bergin
Hill, E. F., G. R. Wilson u. E. C. Steinle, jr., Fettalkohole. **R. 140,** 184
Höchtlen, A., Textilveredlung. **R. 140,** 184
Hofmann, U., Tonmineral.-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
— u. a. s. A. Weiss
Höfling, E. u. a. s. W. Lautsch
Holland-Merten, E. L., Vakuum-Imprägnierung. **B. 141,** 49
—, Vakuum-Pumpen in der Verfahrenstechnik. **B. 141,** 49
Hooyman, G. J., P. Mazur u. S. R. de Groot, Diffusion und Sedimentation. **W. K. 140,** 165
Hoppe, P., Desmophen u. Desmodur. **R. 141,** 54
Hosemann, R., Parakristalline Strukturen. **R. 140,** 62
Hospelhorn, V. D., B. Cross u. E. V. Jensen, Ochsenplasma-Albumin, Denaturierung durch Harnstoff. **R. 140,** 58
— u. E. V. Jensen, Ochsenplasma-Albumin, thermische Denaturierung. **R. 140,** 58
Houwink, R., Elasticity, Plasticity and Structure of Matter. **B. 141,** 47
Howell, P., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Hubbard, H. M. u. Ch. A. Reynolds, Benzolsulfonsäuren, Mizellenbildg. **R. 140,** 56
Huber, R. s. K. Cruse
Hultin, T., K. Gustafsson u. G. Wessel, Chorionallantoismembranen. **R. 140,** 186
Hultschig, H. s. A. Lösche
Humbach, W. s. W. Finkelnburg
Hyachi, I. s. Y. Hachihama

Iball, J. s. D. C. Bisset
Iha, S. D., Effect of supersaturation on the viscosity of solutions. **W. K. 141,** 45
Illig, W., Oberflächenprüfung. **R. 140,** 48
Imelik, B. s. P. Trambouze
Inouye, K., T. Uchibori u. T. Katsurai, Sedimentation. **Berichtig. 141,** 124

Janes, T. H., Schleifmittel. **R. 140,** 171
Jasmund, K. Die silikatischen Tonminerale, **B. 141,** 188
Jebsen-Marwedel, H., Glasschmelzen, inhomogen. **R. 141,** 57
Jelinek, Ch. u. R. H. Mayhew, Nichtionische oberflächenaktive Stoffe. **R. 140,** 56
— —, Nichtinogene Reinigungsmittel. **R. 140,** 184
Jenckel, E., Wirkungsweise der Weichmacher. **R. 141,** 189
Jensen, C. E. u. J. Koefoed, Hyaluronat-Lösungen. **R. 141,** 55
—, E. V. u. a. s. V. D. Hospelhorn
Jirgensons, B., Proteine, Flockung. **R. 140,** 186
Johann, I. u. a. s. H. Frieser
— s. W. Liese
Johnston, J. H., Sudhaus, Betriebskontrolle. **R. 140,** 190
Jonas, E. C., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Jones, W. M., Oberflächenströmung. **R. 140,** 173
Jones, W. M., Poröse Medien, Strömung von Gasen und Dämpfen. **R. 140,** 173
Joseph, M. u. H. Morawetz, Polyelektrolytlösungen, Reaktionsgeschwindigkeit. **R. 140,** 169
Joshi, G. D. u. J. M. Preston, Viskosefasern, Feinstruktur. **R. 141,** 120 [88
Juilfs, J., Polyamide, fraktionierte Fällung. **O. 141,**
Jungbluth, H., Gießerei-Formsand. **R. 140,** 64

Kaess, F. u. E. Vogel, Melamin. **R. 140,** 47
Kainer, F., Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate. **B. 141,** 47
Kaizerman, S. u. a. s. M. Morton
Kapella, G. E., G. E. Bartels, A. T. Ballun u. a. Tallöl, nichtionogene Derivate. **R. 140,** 185
— u. a. s. J. V. Karabinos
Kaplan, Gordin-J., D. H. Andrews und M. J. Fraser, Ovalbuminlösungen. **R. 140,** 187
Kappler, E., Physik der Flüssigkeiten u. Gase. **B. 141,** 47
Karabinos, J. V., G. E. Bartels u. G. E. Kapella, Waschwirkung, Polyäthylenoxydäther. **R. 140,** 186
— u. a. s. G. E. Kapella
Katsurai, T., Die durch Autoklavenbehandlung verursachte Sol-Gel-Umwandlung der Tusche. **W. K. 140,** 42
Kazi, H. J. u. C. M. Desai, Grenzflächenspannung. **R. 140,** 47
Keeling, C. D. u. a. s. M. Dole
Kegeles, G. s. A. Biancheria
Keller, W. D., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Kellner, W. u. H. Hellmuth, Papierchromatographie, Frontentrennung. **R. 140,** 63
Kendrick, N. S. u. a. s. Ch. B. Kirkwood
Kienle, R. H. u. a. s. T. F. Cooke
Kiersch, G. A., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Kimmel, H., Lackabdrücke, Untersuchg. **R. 141,** 119
Kinder, E., Quarzabdruckverfahren. **R. 141,** 123
King, M. E., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Kircher, J. E., E. L. Miller u. P. E. Geiser, Sulfonierung, Alkylverbindungen. **R. 140,** 184
Kirkwood, Ch. B. jr., O. B. Bellamy, N. S. Kendrick u. H. M. Brown, Rohbaumwolle, elektr. Verhalten. **R. 140,** 54
— — u. H. M. Brown, Rohbaumwolle, Dielektrizitätskonstante, Zerstreuungsfaktor. **R. 140,** 54
Klare, M., Fasern, synthet. **R. 141,** 55
Klein, E. u. a. s. H. Frieser
—, G. u. a. s. M. M. Platt
Kleinschmidt, A., Dünnschnitte, elektronenmikroskop. **R. 141,** 121
Kling, W. u. a. s. E. Götte
Klopper, W. J., Schaumhaltigkeit d. Bieres. **R. 140,** 189
van der Knaap, W. u. a. s. W. M. H. Sachtler
Koch, G. u. a. s. A. Weiss
Koefoed, J. s. C. E. Jensen
Kohlrausch, F., praktische Physik. **B. 141,** 51
Kolbach, P., Bierschaum. **R. 140,** 189
Köppen, N. und F. Oberlies, Keramiken, Veredlungsverfahren. **R. 140,** 60
Konopicky, K. und H. Woelk, Glas, Benetzg. feuerfesten Materials. **R. 141,** 57
Kortsch, W., Innere Spannungen in Polyäthylen-Isolationshüllen von Seekabeln. III. **O. 141,** 160
Kramer, M. G. u. a. s. Th. H. Vaughn
Kranjc, K., Aluminium, aktiviert. **R. 140,** 170
Krässig, H. und E. Schrott, Zellwolle. **R. 140,** 183

Kratohvil, J. und B. Težak, Methodik der Fällungsprozesse. **R. 141,** 117 [**R. 140,** 170
—, B. Težak und V. B. Vouk, Komplexlöslichkeit.
Krenkler, K., Rostschutz v. Stahlbauwerken. **R. 141,** 119
Kretzmann, R., Handbuch der industriellen Elektronik. **B. 140,** 168
Krichevsky, D. u. a. s. R. A. Brown
Krippahl, G. s. O. Warburg
Kroepelin, H. s. W. Fritz
Kröger, C., einheitliche n-Paraffine. **R. 141,** 192
Krohe, W. s. F. A. Henglein
Kroll, F., Dichteregistrier- und Kontrollgerät. **R. 140,** 63
Krügel, I., Verwendg. v. Schaumstoffen f. d. Isolierung v. koaxialen Hochfrequenzkabeln. **R. 141,**
Krum, F. s. Müller, F. H. [189
Kulrestha, N. K., A. K. Dey u. S. Ghosh, Zinnoxyd, hydratisiert., Untersuchg. **O. 141,** 106
Kunin, R. u. a. s. A. G. Winger
Kunze, G. W., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Kupka, E., Bulbocapninversuche. **R. 140,** 186
Kurash, F., optisch-isomere Farbstoffe u. Serum-Albumin. **R. 141,** 191

Lange, E., K. Möhring u. F. Stelzner, Gewebe, Voltaspannungen. **R. 141,** 122
Lange, P. W. u. A. Engström, Dickenbestimmung mikroskop. Objekte. **R. 140,** 59
Lanikova, J. s. Z. Mencik
László, Z., Temperaturabhängigkeit der Wechselstromelektroosmose. VI. **O. 141,** 4
— Die Temperaturabhängigkeit der Wechselstromelektroosmose VI. **B. 141,** 192
Laundrie, B. W. u. a. s. M. Feldon
Lautsch, W., H. Gnichtel, J. Gnichtel und E. Höfling, Cytochrom-c-Modelle (1), **O. 141,** 132
Lawson, G. J. und M. Stacy, Immunopolysaccharide. **R. 140,** 59
Lawton, E. J., J. S. Balwit u. A. M. Buechle, Polyäthylen, bestrahlt. **R. 140,** 180
Layton, L. B. und U. P. Strauss, Polyseife. **R. 140,** 181
Legallais, V. s. B. Chance
Legrand, Ch., Diffraction de rayons. **O. 140,** 112
Leist, M. s. H. Falkenhagen
Leonhard, Fr., Zielpräparation, thermoplast. **R. 141,** 123 [**140,** 42
Lepeschkin, W. W., Temperaturkoeffizienten der Hitzedenaturation von Serumproteinen. **W. K.**
Leyon, H., Chloroplasten, Struktur. **R. 140,** 58
Lienert, H., Schaummessung. **R. 140,** 189
Liese, W. und I. Johann, Koniferen, Feinstruktur. **R. 141,** 121
Liesegang, R. E., Kolloid-Lehre. **B. 141,** 48
Lineken, E. E. u. a. s. T. F. Cooke
Lissitzky, S. und R. Michel, Radioisotopen. **R. 140,** 186
List, P. H., Alkaloide, Bestimmung in Pherogrammen. **R. 140,** 62 [**141,** 57
Löffler, J., Schlieren und Schichten, Analyse. **R.**
Löhberg, K., Legierungen. **R. 141,** 122
Lohmar, R. L. u. a. s. I. A. Wolff
Lorenz, O. u. a. s. W. Scheele
Lösche, A. und H. Hultschig, Dielektrophorese in Flüssigkeiten, **O. 141,** 177
Low, B. W. und F. M. Richards, Proteinkristalle, Einheitszellen. **R. 140,** 57
Lüde, R., Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen. **B. 140,** 45
Ludwig, R. s. W. Seith
Lugar, I. u. a. s. S. Maricic
Lyengar, B. R. Y., Hill-Baldes-Technik. **R. 140,** 168

Mach, W. J., Kolloidsynthese zur Arzneimittelherstellung. **W. K. 140,** 165
—, Elektrolyte u. Sole. **W. K. 141,** 109
Machu, W., Rostschutz. **R. 140,** 182
Mackenzie, K. G. s. J. A. Preece
Madow, B. P. s. S. H. Maron
Mahl, H. u. a. s. E. Götte [**140,** 168
Manneck, R., Wasch- und Reinigungsmittel. **B.**
Maričić, S., I. Lugar u. T. Marin, Bauxit, Analyse. **R. 140,** 170
—, s. E. Hermann
—, u. S. Težak, Bayerit. **R. 140,** 170
Marin, T. u. a. s. S. Maričić
Maron, S. H. und M. E. Elder, Latex, Oberfläche und Teilchengröße. **R. 140,** 52
—, M. E. Elder u. C. Moore, Latex, synthetisches. **R. 140,** 180
—, M. B. Eldern u. J. N. Ulevitch, Latex, synthetisches. **R. 140,** 180
— und B. P. Madow, Latex, Rheologie. **R. 140,** 182
Martin, R. T., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Marvin, D. N., Terylen Faserfabrikate, Wärmeverfestigung. **R. 140,** 55
Matijevic, E. u. a. s. B. Težak [**T. 141,** 111
Mathers, A. C., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954.
Mathieu, M. V. u. a. s. Y. Trambouze
Mayhew, R. L. s. Ch. F. Jelinek
Mayhew, R. H. s. Ch. Jellinek
Mazur, P. u. a. s. G. J. Hooyman
McAuliffe, C., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
McDowell, R. L. u. a. s. R. F. Peterson
McGregor, R. R., Silikone. **R. 141,** 119
McSweeney, E. E. und W. J. Mueller, Butyl-Kautschuk. **R. 140,** 179
McWilliam, I. C., Hopfenpektin. **R. 140,** 189
Meerman, P. G., Viskositätsmessg. an sedimentierend. Suspensionen. **O. 141,** 76
Mellies, R. L. u. a. s. I. A. Wolff
Mencik, Z. u. J. Lanikova, Konzentrationsabhängigkeit der Viskositätszahl v. Polyvinylchloriden. **R. 141,** 189
Mercer, E. H., Wollfasern, Einwirkg. Reduktionsmittel enthaltend. Harnstofflösg. **R. 140,** 54
Merret, F. M., Polymerisation, Einwirkung auf Kautschuk. **R. 140,** 50
Merz, A., Sinterhartmetalle, **R. 140,** 190
— s. K. Zöhrer
Meyerhoff, G., Molekulargewichte. **R. 141,** 124
Michaels, A. S., Suspensionen, Aggregation durch Polyelektrolyte. **R. 140,** 59
Michel, R. s. S. Lissitzky
Michl, H., Jararaca-Toxin. **R. 140,** 59
Mielenz, R. C., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954.
Migeotte, P. G. und H. P. C. Vandecapelle, Glas, Fließen u. Relaxation. **R. 141,** 56
Miller, E. L. u. a. s. J. E. Kircher
Milligan, W. O., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Mitsuhashi, K. u. a. s. H. Fujita
Mittag, C., Prallzerkleinerung. **R. 141,** 60
Möhring, K. u. a. s. E. Lange
Moore, A. T. u. a. s. V. W. Tripp
Moore, C. u. a. s. S. H. Maron
Morawetz, H. s. M. Joseph
Morton, M., S. Kaizerman und M. W. Altier, Latex, Quellung. **R. 140,** 50
Mosebach, R., Korngemische. **R. 140,** 171
Mueller, W. J. s. E. E. McSweeney

Müller, E. W. s. M. Drechsler
Müller, F. H. s. O. Broens
Müller, F. H. u. F. Krum, Bewegungserscheinungen bei Kristallisation, Kampfer aus Lösungen in Wasseroberfläche. **O. 140,** 157
Münz, Th., Papierchromatogramme. **R. 140,** 191
Muth, H., Glastechnik, Radioaktivität. **R. 140,** 60

Nahin, P. G., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Naik, Y. G., Wassertropfen, Größe. **R. 140,** 177
Nakahira, M., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Nassenstein, K., Größenanalyse disperser Systeme. **R. 141,** 124
Nehring, G. u. a. s. H. v. Guttenberg
Nelson, M. L. s. L. Segal
Netter, H. und H.-D. Ohlenbusch, Adsorption. **R. 141,** 116
Neuhaus, A., Diamanten. **R. 140,** 171
Neurath, H., Proteine. **B. 140,** 44
Neuwald, F. u. a. s. W. Awe
Nilsson, E. s. L. Wiklander
Nohr, B. u. a. s. E. Helm
Northrop, T. G. und R. L. Sinsheimer, Tabakmosaikvirus-Nukleinsäure, Lichtstreuung. **R. 140,** 57

Oberlies, F. s. N. Köppen
Oberlin, A., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Ohlenbusch, H.-D. s. H. Netter
Olberg, H., Mäuseseren. **R. 140,** 57
Ongaro, D., Elektrodialyse, ionenselektive. **R. 141,** 60
Opdenberg, W. und H. Hemfort, Separation, selbstreinigende. **R. 141,** 59
Oppenheim, A. und T. Baron, Flüssigkeitsdynamyk. **R. 141,** 60
Orzéchowski, A. s. L. D'Or
Overbeck, J. Th. G. u. a. s. G. J. Harmsen
— s. E. J. W. Verwey

Pack, A., Kernbinder. **R. 140,** 182
Pahl, G. s. C. Hagen
Palade, G. E. s. R. Sager
Palit, S. R. s. B. K. Chatterjee
— und V. Venkatesvarlu, Solubilisierung in unpolaren Lösungsmitteln. **R. 140,** 55
Palm, A. u. a. s. W. S. Barnard
Palme, R., Silber-Verbundkörper. **R. 140,** 190
Parisi, F. und G. Funes, Glutaminsäure, chromatograph. Bestg. **R. 140,** 63
Parks, J. R. s. R. E. Baarson
Parsons, J. u. a. s. H. L. Watson
Patat, F. und J. Hartmann, Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung, strukturviskose Lösgen. **R. 140,** 52
Pepperhoff, W., Blei-Silikat-Gläser. **R. 141,** 57
Perko, G. M. s. H. Schauenstein
Perrin, M. u. a. s. Y. Trambouze
Pethica, B. A., Oberflächenakt. Elektrolyte. **R. 140,** 183
Peterson, R. F., R. L. McDowell und B. J. Harrington, Kaseinborstenfasern. **R. 140,** 53
Petit, J., Öle, Wärmebehandlg. pflanzl. ——. **R. 140,** 63
Phisterer, H. s. O. Herrmann
Piatti, L., Netzmittel, Korrosionen, Schutzwirkg. **R. 140,** 190
—, Korrosionen, Veränderg. durch Netzmittel. **R. 141,** 58
Piccardi, G., Umweltwirkungen. **R. 140,** 192
Pilpel, N., Gelbildung in Seifen. **R. 140,** 49
Pfab, B. s. F. Hegemann
Pfeifer, C. W., Silikongummi. **R. 141,** 119
Pfotzer, G., Elementarteilchen. **R. 141,** 53
Platt, M. M., G. Klein und W. J. Hamburger, Textilmaterialien, elastisch. Verh. **R. 140,** 183
Pohl, E. und W. Seefelder, Quellkörper in Viskose. **R. 141,** 118
Polestra, F. M. u. a. s. J. H. Wang
Pouyet, J. u. a. s. H. J. Cantow
Power, R. E. s. L. E. Hessler
Preece, J. A. und K. G. Mackenzie, Polysaccharide. **R. 140,** 189
Preston, J. M. s. G. D. Joshi
Prue, J. E. s. E. A. Guggenheim
Pschera, K., Sinterwerkstoffe. **R. 141,** 59
Pučar, Z., Papierelektrophorese. **R. 140,** 191

Quack, R., Energieversorgung in Chemiebetrieben. **B. 141,** 116

Radhakrishnan, A. N. u. C. S. Vaidyanathan, Phaseolus radiatus. **R. 140,** 58
Raether, H., Metalloberfläche. **R. 141,** 122
Raettig, H., Enterobacteriaceen, Bakterien-Kleinformen. **R. 141,** 121
Ragg, M., Rost. **R. 141,** 58
Ramsauer, R., Tafelglas, Schichten. **R. 141,** 57
Rånby, G., Cellulosefasern, Feinstruktur. **R. 140,** 49
Rang, O., Elektronen-Interferometric. **R. 140,** 172
Reichmann, M. E. s. M. Goldstein
Reininger, H., Korrosionsschutz. **R. 140,** 182
— Schutzschichten auf Metalloberfl., Flammspritzen. **R. 141,** 123
Renault, J. s. J. A. Gautier
Reynolds, Ch. A. s. H. M. Hubbard
Richards, F. M. s. B. W. Low
Richardson, E. G., Emulsionen, Fließverhalten. **R. 140,** 177
Riebeling, C., Kupfersalzkristallisation, Wirkg. v. Rückenmarksflüssigkt. **R. 140,** 59
Riegger, P. s. G. A. Schröter
Riley, D. P. u. U. W. Arndt, Fourier-Kugeltransformationen. **R. 140,** 172
RKW-Auslandsdienst, Chemische Technik in USA. **B. 141,** 115
Roberts, R. und F. W. Billmeyer, Polyäthylenlösungen. **R. 140,** 181
Rogovin, S. P. u. a. s. I. A. Wolff
Roe, C. P. und P. D. Brass, Oberflächenaktive Stoffe, Adsorption. **R. 140,** 174
—— Grenzflächenaktive Substanzen. **R. 141,** 53
—— Grenzflächenspannungen, Latex-Teilchen. **R. 141,** 117
Rollins, M. L. u. a. s. V. W. Tripp
Romma, T. u. a. s. H. Fujita
Romo, L. A., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Rose, D. G. u. a. s. M. Dole
Rosenthal, G., Speckstein. **R. 140,** 47
Ross, S. und A. M. Silverstein, Kolloid-Elektrolyte, Hämolyse. **R. 141,** 55
Rothe, W., Zähigkeitstemperatur-Meßgerät für Glas. **R. 140,** 60
Roughton, F. J. W., Schnelle Reaktionen i. d. Biologie. **R. 141,** 191
Rowland, R. A., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Roy, R., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Roy, H. B., Benzylzellulose-Lösung. **R. 141,** 118
Ruska, E. u. a. s. H. Arend
Ruck, M. u. a. s. E. Treiber

Sabel, A. s. R. Schulz
Sachtler, W. M. H., G. Dorgelo und W. van der Knaap, Nickelüberzüge, Struktur. **R. 140,** 174
Sackfield, F. J., Kautschuk, Aussonderung v. Metallverunreinigungen. **R. 141,** 60
Sager, R. und G. E. Palade, Chlamydomonas-Rassen, Chloroplaststruktur. **R. 140,** 59
Salmang, H., Die Keramik. **B. 140,** 44
Salomon, G. und Chr. Van Der Schee, Naturgummi. **R. 141,** 53
Samsa, E. G. u. a. s. J. F. Foster
Sand, L. B., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
San Marco, M. s. G. Dicastro
Savary, P. und P. Desnuelle, Fettsäuren, Glyzeriden, chromatogr. Analyse. **R. 140,** 57
Savins, J. G., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Sawyer, W. M. und J. D. Ferry, Substanzen mit hohem Molekulargewicht. **R. 140,** 182
Schaffer, O. s. H. Bethge
Schallamach, A., Physik der Kautschukreibung. **O. 141,** 165
Schauenstein, H. u. G. M. Perko, Proteinstruktur III. **R. 141,** 192
Scheele, W., O. Lorenz u. W. Dummer, Kenntnis d. Vulkanisation hochelastischer Polymerisate I. **R. 141,** 189
Scheffer, F., W. Ziechmann, H. D. Becker und H. Schlüter, Papierelektrophorese. **R. 141,** 123
Scheifele, B. F. H., Grundier- bzw. Rostschutzmittel. **R. 140,** 52
Schere, Ph. C. und N. J. Crookston, Zellulosenitrat. **R. 140,** 178
Schieltz, N. C., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954 **T. 141,** 110
Schikorr, G., Korrosion der Metalle. **R. 140,** 191
Schlüter, H. u. a. s. F. Scheffer
Schmid, G. u. H. Spän, Glänzen, chem. —— v. Messing u. Neusilber. **R. 140,** 61
Schmidt, K. G., Stäube, gesundheitsschädliche. **R. 141,** 56
Scholtan, W., Molekulargewichtsbestimmg. v. Polyacrylamid m. Ultrazentrifuge. **R. 141,** 189
Schönfeldt, N., Quantitative Bestimmg. v. Äthylenoxyd-Addukten. **R. 141,** 192
Schoon, Th. G. F., Phasenkontrast-Mikroskopie natürl. Kautschuk-Latices. **O. 141,** 82
van Schooten, J. u. a. s. G. J. Harmsen
Schrauzer, G. N., Ionencharakter, Stabilitätsquotiententheorie. **R. 141,** 116
Schroeder, W., Sintereisen. **R. 141,** 59
Schröder, W., Sintereisen-Gleitlager. **R. 141,** 58
Schröter, G. A. und P. Riegger, Kunststoffe, lichtempfindl. **R. 140,** 51
Schrott, E. s. H. Krässig
Schuchard, E., Integrationsokular. **R. 141,** 59
Schuller, H. s. D. F. Cheesman
Schulman, J. H. s. J. Glazer
— s. J. G. N. Thomas
Schultze, H. E., Antitoxine. **R. 140,** 188
Schultze, K., Reale Kapillarität, Benetzbarkeit. **O. 141,** 11
Schultz-Grunow, F., Viskosität und Rolle der Thermodynamik bei rheologischen Flüssigkeiten. **O. 141,** 173
Schulz, R. u. A. Sabel, Verbessertes Verfahren zur Auflösung u. Trocknung v. Polymeren. **R. 141,** 188
Schulz, K. F. und B. Težak, Koagulationseffekte, Silberjodid-Sole. **R. 140,** 176
Schulz, K. u. a. s. B. Težak
Schulz-Methke, H. D., Glanz und Glanzeindruck **R. 141,** 122
Schumacher, G., Skalendiagramme. **R. 141,** 123
Schurz, J., Zellulosexanthogenat. **R. 140,** 53
Schwab, G. M. und Waldschmidt, Hydrierung. **R. 140,** 175
Schwarz, W. s. N. Dettmar
Scriban, R. s. C. Biserte
Seefelder, W. s. E. Pohl
Segal, L. und M. L. Nelson, Baumwollzellulose, Einwirkg. wäßrig. Salzsäure. R. **140,** 55
Seifert, H., R. Buhl und K.-F. Seifert, Feinstrukturelle Überlegungen zu Adsorptionsvorgängen an Quarzgrenzflächen. **O. 141,** 146
Seifert, K.-F. u. a. s. H. Seifert
Seith, W. und H. Wever, Intermetall. Phasen, elektrolyt. Überführung. **R. 140,** 62
— u. R. Ludwig, Diffusionsvorgänge im System Kupfer-Nickel. **R. 141,** 192
Sharpe, J. W. u. a. s. E. Crampsey
Sherman, P., Emulsion, Wasser-in-Öl- ——. **R. 140,** 177
—, Emulsionen, Wasser-in-Öl. **O. 141,** 6
Shultz, A. R., Polyvinylacetat, Lichtstreuung u. Viskosität. **R. 140,** 51
Silverstein, A. M. s. S. Ross
Singleton, W. S. und R. R. Benerito, Fette. **R. 141,** 122
Sinha, P. R. u. A. K. Choudhury, Aluminiumoxyd, Adsorpt. v. Phosphat. **R. 140,** 48
Sinsheimer, R. L. s. T. G. Northrop
Sippel, A., Acetatfaser. **R. 140,** 178
Sircar, A. K. s. S. Basu
Sjöstrand, F. S., Gewebezellen, elektronenmikroskop. Untersuchg. **R. 141,** 123
Skelland, A. H. P. s. F. H. Garner
Smith, A. R., Harze, Textilien. **R. 141,** 55
Snow, R. E. u. a. s. S. C. Sun
Soffer, L. M. und E. Carpentir, Baumwolle, Einführung v. Aminogruppen. **R. 140,** 54
Sonne, H., Trockenkleber. **R. 140,** 51
Souza, P. u. a. s. H. L. Watson
Spän, H. s. G. Schmid
Specht, W., Pflanzeneiweiße. **R. 140,** 188
Stacy, M. s. G. J. Lawson
Stäger, H., Werkstoffkunde d. elektrotechn. Isolierstoffe. **B. 141,** 115
Stam, P. B. u. a. s. W. S. Barnard
— und H. J. White jr., Haarfasern, Kennzeichen mit radioakt. Isotopen. **R. 140,** 54
Steele, F. A., Ferri-Oxyd. **R. 140,** 169
Steinkopff, Th., zum Gedächtnis. **Nachr. 141,** 125
Steinhardt, J. s. E. M. Zaiser
Steinle, E. C. jr. u. a. s. E. F. Hill
Stelzner, F. u. a. s. E. Lange
Stern, K. H., Liesegang-Ringe in Gelatine. **R. 140,** 49
Stigter, D., Mizellare Lösungen. **R. 140,** 169
—, Seifenlösungen, Leitfähigkeit. **R. 140,** 169
—, Seifenmizellen. **R. 140,** 178
Stone, R. L., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Strauss, U. P. s. L. B. Layton
Streeter, D. J. und R. J. Boyer, Polystyrollösungen. **R. 140,** 181
Stuart, H. A., Hochpolymere, Textur. **R. 140,** 50
Stubican, V. u. B. Težak, Silberrhodanid, Fällungserscheinungen. **O. 140,** 65
Studer, H. P., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Sullivan, M. R. u. a. s. J. C. Harris

Sumner, C. G., Clayton's „The Theory of Emulsions and their Technical Treatments". **R. 141,** 48
Sun, S. C., H. M. Fisher und R. E. Snow, Mahlproduktion. **R. 140,** 191
Surgenor, D. M. und D. Ellis, Proteine, Serum- und Plasma ——. **R. 141,** 121
Suter, H. R. u. a. s. Th. H. Vaughn
Sutherland, G. B. B. M. s. G. Ehrlich
Szántó, F. s. A. Buzágh

Taggart, jr. M. S., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Težak, B., E. Matijevic, K. Schulz u. a. Methodische Strukturen. **R. 140,** 177
Težak, B. s. J. Herak
— u. a. s. J. Kratohvil
— s. K. F. Schulz
— s. V. Stubican
— s. S. Maričić
Thaler, H., Kakaobohne, lösl. Kohlenhydrate. **R. 140,** 58
The, T. H. u. a. s. Y. Trambouze
Thiele, H. u. G. Andersen, Iomotrope Gele. **O. 140,** 76
Thirion, P., Kautschuk-Technologie, Konferenz. **R. 140,** 179
Thirsk, H. R. s. E. H. Boult
Thomas, H. C., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Thomas, J. G. N. und J. H. Schulman, Metallionen u. monomolekulare Schichten. **R. 141,** 117
Thorne, R. S. W. s. E. Helm
Thorpe, R. G. s. H. F. Wiegandt
Tobolsky, A. V. und E. Catsiff, Polymere, viskoelastisches Verh. **R. 140,** 180
Tödt, F., Rostschutz. **R. 140,** 182
Tonnelat, J. s. S. Guinand
Toplak, H. u. a. s. E. Treiber
Trambouze, P. und B. Imelik, Katalysatoren, Methylchlorosilane. **R. 140,** 176
Trambouze, Y., Tran Huu The, M. Perrin und M. V. Mathieu, Katalysatoren. **R. 140,** 175
Traumann, K. s. H. Zahn
Treiber, E., W. Berndt, M. Ruck, und H. Toplak, Zellulose, Kristallinität. **R. 141,** 60
Trementozzi, Q., Untersuchg. d. Polymethacrylsäure d. Lichtstreuung u. Osmometer. **R. 141,** 190
Tripp, V. W., A. T. Moore und M. L. Rollins, Cellulose. **R. 141,** 120
Tromsdorf, R., Perlpolymerisation. **R. 140,** 179
Turkevich, J. s. G. Garton

Ulevitch, J. N. u. a. s. S. H. Maron
Ulex, G. A. u. a. s. W. Awe
Ulmann, M., Das Altern und die „Retrogradation" von Stärkelösungen. 1. Mitt. **O. 140,** 32
Ulmann, M. und B. Wendt, Amylopektin. **R. 140,** 50
Underwood, D. L. u. a. s. W. S. Barnard

Vaidyanathan, C. S. s. A. N. Radhakrishnan
Vallejo-Freire, u. a. s. H. L. Watson
Vandecapelle, H. P. C. s. P. G. Migeotte
Van der Schee, Chr. s. G. Salomon
Varsshney, K. Ch., A. K. Dey u. S. Ghosh, Fällung wäßrigen Oxydes aus einer Zinksulfatlösung. **O. 141,** 40
Vaughn, Th. H., H. R. Suter und M. G. Kramer, Zusatzstoffe, synthet. Reinigungsmittel. **R. 140,** 184
Venkatesvarlu, V. s. S. R. Palit
Ventriglia, U., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Verwey, E. J. W. u. J. Th. G. Overbeck, Stabilität lyophober Kolloide. **W. K. 141,** 44
Vitale, P. T., Schmutz, Wiederaufziehen. **R. 140,** 56
Vogel, E. s. F. Kaess [169
Vold, M. J., Van der Waalssche Anziehung. **R. 140,**
Vouk, V. B. s. J. Kratohvil

Waeser, B., Silicone. **R. 141,** 54
—, Sintern von Metallen. **P. B. 140,** 159
Waldschmid, E., Vakuumbaustoffe, metallische. **R. 140,** 61
Waldschmidt, s. G. M. Schwab
Wang, J. H., C. B. Anfinsen u. F. M. Polestra, Selbstdiffusion von Wasser in Proteinlösungen. **R. 141,** 191
Warburg, O. und G. Krippahl, Photosynthese-Fermente. **R. 140,** 187
Ward, W. H. s. W. Fong
Waser, J., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 110
Watson, H. L., J. Parsons, A. Vallejo-Freire u. P. Souza, Aluminium Oxyde Trihydrate. **O. 140,** 102 [**141,** 111
Weed, S. B., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T.**
Weeks, L. E. u. a. s. J. C. Harris
Weidinger, A. s. P. H. Hermans
Weiss, A., G. Koch u. U. Hofmann, Wolchonskoit. **R. 140,** 47 [**141,** 110
Weiss, E. J., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T.**
Weissberger, A., Technique of organic chemistry-Volume I. **B. 141,** 46
Wendt, B. s. M. Ulmann
Wessel, G. u. a. s. T. Hultin
Wever, H. s. W. Seith
Wey, R., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
White, G. S. J., Anwendungen von organischen iso-Cyanaten. **R. 141,** 188
White, H. J. s. W. S. Barnard
— jr. s. P. B. Stam
White, R. J. u. a. s. W. S. Barnard
Whitehouse, G., Tonmineral-Tg. 21.—30. Juli 1954. **T. 141,** 111
Wick, M. und W. Dietz, Siliconkautschuk. **R. 140,** 180
Wiegandt, H. F. und R. G. Thorpe, Polymerisation. **R. 141,** 54
Wiklander, L. und E. Nilsson, Ione. Austausch. **R. 140,** 179
Wiley, R. M., Öl-in-Wasser-Emulsion. **R. 140,** 174
Wilkinson, J. H., Semi-Micro-Organic Preparations. **B. 141,** 49
Wiloth, F., Mechanismus u. Kinetik d. Caprolactum-Polymerisation I. **R. 141,** 189
Williams, M. L. u. J. D. Ferry, Dynamischmechanische Eigenschaften v. Polyvinylacetat. **R. 141,** 189
Wilson, G. R. u. a. s. E. F. Hill
Winger, A. G., G. W. Bodamer und R. Kunin, Ionenaustauschermembranen. **R. 140,** 51
Winkler, H. G. F., Korngrößenverteilung, Tone. **R. 140,** 190
Wippler, C., Lichtstreuung. **R. 140,** 172
— u. H. Benoit, Lichtzerstreuung, elektr. Feld. **R. 140,** 47
— u. a. s. H. J. Cantow
Wirtz, K., Kernreaktionen. **R. 141,** 52
Woelk, H. s. K. Konopicky
Wolf, K. L. u. R. Wolff, Grenzflächen. **B. 140,** 167
Wolff, I. A., R. L. Mellies, R. L. Lohmar, N. N. Hellman, S. P. Rogovin u. a., Dextran. **R. 141,** 121

Wolff, R. s. K. L. Wolf
Wolfram, E. s. A. Buzágh
Wranglen, G., Metallpulver, elektrolyt. Abscheidg. **R. 141,** 58

Yellard, N. W., Färben, Drucken, Physik. **R. 140,** 56

Zahn, W. und K. Traumann, Cystinanalyse von Wolle. **R. 140,** 54
Zaiser, E. M. und J. Steinhardt, Pferdehämoglobin, Denaturierung. **R. 140,** 58
Zehender, E., Oberflächen, Interferenzmethode z. Untersuchg. **R. 140,** 61
— Oberflächen. **R. 141,** 53
Zöhrer, K. u. A. Merz, Problem d. Weichmacherwanderung. **R. 141,** 188
Ziechmann, W. u. a. s. F. Scheffer
Zorrl, U., Elektroneninterferenzen. **R. 141,** 123

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 140 und 141 (1955)

O. = Originalarbeit, **W. K.** = Wissenschaftl. Kurzberichte, **W. T. S.** = Wissenschaftl.-techn. Sammelbericht, **P.B.** = Patentberichte, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate, **Berichtig.** = Berichtigung
Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**140** oder **141**) an, die zweite die Seitenzahl

Abdruckverfahren, Bethge. **R. 141,** 123
Acetatfaser, Sippel. **R. 140,** 178
Adsorption, Netter u. Ohlenbusch. **R. 141,** 116
Adsorption an Quarzgrenzflächen, Seifert, Buhl u. a. **O. 141,** 146
Advances in Radiochemistry, Broda. **B. 141,** 50
AgJ-Sol, Viskosität, Harmsen, van Schooten u. a. **R. 140,** 177
Albumin s. Rinder — und Serum —
Alkalizellulose, Bandel. **R. 141,** 53
Alkaloide, Bestimmung in Pherogrammen, List. **R. 140,** 62
Alkylbenzole, Bramston-Cook u. Elwell. **R. 140,** 184
Alkylverbindungen, Sulfonierung, Kircher, Miller u. a. **R. 140,** 184
Aluminium, aktiviert, Kranjc. **R. 140,** 170
Aluminiumoxyd, Adsorpt. v. Phosphat. Sinha u. Choudhury. **R. 140,** 48
Aluminium-Oxyde Trihydrate, Watson, Parsons u. a. **O. 140,** 102
Aminflotation, Chang. **R. 140,** 192
Amylopektin, Ulmann u. Wendt. **R. 140,** 50
Anisotropien, Dietzel und Deeg. **R. 141,** 122
Anorganische Chemie, Gmelin-Handbuch, Gmelin. **B. 140,** 167
Anstrichwissenschaft, Grundlagen, Blom. **B. 141,** 46
Antitoxine, Schulze. **R. 140,** 188
Assoziationskolloide, Ekwall. **R. 140,** 185
Äthylenoxyd-Addukte, quantitat. Bestimmg., Schönfeldt. **R. 141,** 192
Äthylen-terephtalat, Coleman. **R. 141,** 54
Atome, Ionisierungsenergien, Finkelnburg und Humbach. **R. 141,** 116

Bakteriensporen, Douglas. **R. 141,** 191
Baumwolle, Einführung v. Aminogruppen, Soffer und Carpenter. **R. 140,** 54
Baumwollzellulose, Einwirkg. wäßrig. Salzsäure, Segal u. Nelson. **R. 140,** 55
Bausteine, Porengröße u. Frost-Beständigkeit, Carlsson. **R. 140,** 59
Bauxit, Analyse, Maričić, Lugar u. a. **R. 140,** 170
Bauxite, Gesetzmäßigkeit, Herrmann u. Maričić. **R. 140,** 170
Bayerit, Maričić u. Težak. **R. 140,** 170
Benzolsulfonsäuren, Mizellenbildg., Hubbard u. Reynolds. **R. 140,** 56
Benzylzellulose-Lösung, Roy. **R. 141,** 118
Bierproteine, Biserte u. Scriban. **R. 140,** 189
Bierschaum, Kolbach. **R. 140,** 189
Bierschaum u. Reinigungsmittel, Hecht. **R. 140,** 189
Blei-Silikat-Gläser, Pepperhoff. **R. 141,** 57
Blei- und Zinkseifen, Chatterjee u. Palit. **R. 140,** 49
Bulbocapninversuche, Kupka. **R. 140,** 186
Buntmetallhalbzeug, Franssen. **R. 141,** 59
Butyl-Kautschuk, McSweeney u. Mueller. **R. 140,** 179

C s. auch Z
Caprolactum-Polymerisation, Wiloth. **R. 141,** 189
Cellulose, Tripp, Moore u. a. **R. 141,** 120
Cellulosefasern, Feinstruktur, Ranby. **R. 140,** 49
Cellulosexanthogenat, Schurz. **R. 140,** 53
Centre de Recherches sur les macromolecules, Strasbourg. **R. 140,** 168
Chemie, Breusch. **B. 140,** 44
Chemische Bindung auf quantentheoret. Grundlage, Hartmann. **B. 141,** 50
Chemische Technik in USA, RKW-Auslandsdienst. **B. 141,** 115
Chlamydomonas-Rassen, Chloroplaststruktur, Sager u. Palade. **R. 140,** 59
Chloroplasten, Kristallgitterstruktur, Heitz. **R. 140,** 58
Chloroplasten, Struktur, Leyon. **R. 140,** 58
Chorionallantoismembranen, Hultin, Gustafsson u. a. **R. 140,** 186
Clayton's „The Theory of Emulsions and their Technical Treatments", Sumner. **B. 141,** 48
Coagulation of Colloids, Gupta. **O. 141,** 102
Cystinanalyse von Wolle, Zahn und Traumann. **R. 140,** 54
Cytochrom-c-Modelle, Lautsch, Gnichtel u. a. **O. 141,** 132

Deckschichten, Haase. **R. 141,** 58
Desmophen u. Desmodur, Hoppe. **R. 141,** 54
Desoxypentose-Nukleinsäure, Strömungsdoppelbrechung, Goldstein u. Reichmann. **R. 140,** 46

Dextran, Wolff, Mellies u. a. **R. 141,** 121
Diamanten, Neuhaus. **R. 140,** 171
Dichteregistrier- und Kontrollgerät, Kroll. **R. 140,** 63
Dickenbestimmung mikroskop. Objekte, Lange u. Engström. **R. 140,** 59
Dielektrophorese in Flüssigkeiten, Lösche u. Hultschig. **O. 141,** 177
Diffraction de rayons, Legrand. **O. 140,** 112
Diffusion u. Sedimentation, Hooyman, Mazur u. a. **W. K. 140,** 165
— s. a. Selbstdiffusion
Diffusionsvorgänge i. System Nickel-Kupfer, Seith u. Ludwig. **R. 141,** 192
Doppelbrechungstest u. Zell-Ultrastruktur, Baud. **R. 141,** 190
Dünnschnitte, Elektronenmikroskop., Kleinschmidt. **R. 141,** 121

Effect of supersaturation on the viscosity of solutions, Iha. **W. K. 141,** 45
Einschlußverbindungen, Cramer. **B. 140,** 45
Eisenoxydsole, Farbschattierung. wäßrg. ——, Gupta u. Ghosh. **O. 141,** 42
Elasticity, Plasticity and Structure of Matter, Houwink. **B. 141,** 47
Elastomere, Feldon, Hammel u. a. **R. 141,** 118
Elektroden, Gupta. **O. 141,** 100
Elektrodialyse, ionenselektive, Ongaro. **R. 141,** 60
Elektrolyte, Ehrlich. **R. 141,** 119
—, Falkenhagen. **B. 141,** 113
— u. Sole, Mach. **W. K. 141,** 109
Elektronenfärbung, Dettmar u. Schwarz. **R. 140,** 50
Elektronen-Interferometric, Rang. **R. 140,** 172
Elektroneninterferenzen, Zorrl. **R. 141,** 123
Elektronenmikroskop, Leuchtschirme, Arend, Broser-Warminsky u. a. **R. 141,** 60
Elektronik, industriell., Kretzmann. **B. 140,** 168
Elektronische Zeitschriften i. Deutschl. **B. 141,** 187
Elektrotechn. Isolierstoffe, Stäger. **B. 141,** 115
Elementarteilchen, Pfotzer. **R. 141,** 53
Emulsionen, Fließverhalten, Richardson. **R. 140,** 177
— photograph., Frieser, Johann u. a. **R. 140,** 64
— Wasser-in-Öl- —, Sherman. **R. 140,** 177
Energieversorgung in Chemiebetrieben, Quack. **B. 141,** 116
Enterobacteriaceen, Bakterien-Kleinformen, Raettig. **R. 141,** 121

Färben, Drucken, Physik, Yellard. **R. 140,** 56
Farbschattierungen wäßrig, Eisenoxydsole, Gupta u. Ghosh. **O. 141,** 42
Farbstoffe, optisch-isomere, Kurash. **R. 141,** 191
Fasern, synthet., Klare. **R. 141,** 55
Faserzellulose, morpholog. Voraussetzg., Dolmetsch. **R. 140,** 53
Feldelektronenmikroskop., Drechsler u. Müller. **R. 140,** 190
Ferri-Oxyd, Steele. **R. 140,** 169
Fette, Singleton u. Benerito. **R. 141,** 122
— und fette Öle, Gewinnung, Lüde. **B. 140,** 45
Fettalkohole, Hill, Wilson u. a. **R. 140,** 184
Fettsäuren, Glyzeriden, chromatogr. Analyse, Savary u. Desnuelle. **R. 140,** 57
Filme, anodische, Boult u. Thirsk. **R. 140,** 183
Filtration v. Mischungen, Göttner. **R. 140,** 63
Flammspritzen, Schutzschichten auf Metalloberflächen, Reininger. **R. 141,** 123
Flüssigkeitsdynamik, Oppenheim u. Baron. **R. 141,** 60
Flotation, Baarson u. Parks. **R. 140,** 60
Fourier-Kugeltransformationen, Riley u. Arndt. **R. 140,** 172

Gelbildung, Methyl-silanolen mit Monokieselsäure, Henglein u. Krohe. **R. 140,** 49
— in Seifen, Pilpel. **R. 140,** 49
Gewebe, Voltaspannungen, Lange, Möhring u. a. **R. 141,** 122
Gewebezellen, elektronenmikroskop. Untersuchg., Sjöstrand. **R. 141,** 123
Gießerei-Formsand, Jungbluth. **R. 140,** 64
Glanz und Glanzeindruck, Schulz-Methke. **R. 141,** 122
Glänzen, chem. — v. Messing und Neusilber, Schmid u. Spän. **R. 140,** 61
Glas, Benetzg. feuerfesten Materials, Konopicky u. Woelk. **R. 141,** 57
— Fließen u. Relaxation, Migeotte u. Vandecapelle. **R. 141,** 56
Glasmembran, Zeta-Potential, Ghosh, Choudhury u. a. **R. 140,** 46
Glas-Oberfläche, Bender. **R. 140,** 173
Glasschmelzen, inhomogen., Jebsen-Marwedel. **R. 141,** 57
Glastechnik, Radioaktivität, Muth. **R. 140,** 60
Glutaminsäure, chromatograph. Bestg., Parisi u. Funes. **R. 140,** 63
Graftpolymere, Bildung v., Henglein. **R. 141,** 188
Grenzflächen, Wolf u. Wolff, **B. 140,** 167
Grenzflächenaktive Substanzen, Roe u. Brass. **R. 141,** 53
Grenzflächenspannung, Kazi u. Desai. **R. 140,** 47
— Latexteilchen, Roe u. Brass. **R. 141,** 117
Grenzschicht zw. Eisen u. Anstrich, Blom. **R. 141,** 120
Größenanalyse disperser Systeme, Nassenstein. **R. 141,** 124
Grundier- bzw. Rostschutzmittel, Scheifele. **R. 140,** 52

Haare, Fuhrmann. **R. 141,** 54
Haarfasern, Barnard, Palm, Stam u. a. **R. 140,** 184
— Kennzeichen mit radioakt. Isotopen, Stam u. White. **R. 140,** 154
Harze, Textilien, Smith. **R. 141,** 55
Hefeflockung, Helm, Nohr u. a. **R. 140,** 189
Hill-Baldes-Technik, Lyengar. **R. 140,** 168
Hochfrequenzkabel, Isolation durch Schaumstoffe, Krügel. **R. 141,** 189
Hochfrequenztitration, Cruse u. Huber. **R. 141,** 60
Hochpolymere Mischsysteme, dielektr. Verh., Broens u. Müller. **O. 140,** 121
— Textur., Stuart. **R. 140,** 50
Hopfenpektin, McWilliam. **R. 140,** 189
Hyaluronat-Lösungen, Jensen u. Koefoed. **R. 141,** 55
Hydrierung, Schwab u. Waldschmidt. **R. 140,** 175

Immunopolysaccharide, Lawson u. Stacy. **R. 140,** 59
Induktivitäten, Hertwig. **B. 140,** 167
Integradionsfärbemethode, Drijvers. **R. 140,** 185

Integrationsokular, Schuchard. **R. 141,** 59
Intermetallische Phasen, elektrolyt. Überführg., Seith u. Wever. **R. 140,** 62
Ione, Austausch, Wiklander u. Nilsson. **R. 140,** 179
Ionenaustauschermembranen, Winger, Bodamer u. a. **R. 140,** 51
Ionencharakter, Stabilitätsquotiententheorie, Schrauzer. **R. 141,** 116
Ionisierungsenergien, Atome, Finkelnburg u. Humbach. **R. 141,** 116
Ionotrope Gele, Thiele u. Andersen. **O. 140,** 76
Iso-Cyanate, Anwendg. v. organ., White. **R. 141,** 188

Jararaca-Toxin, Michl. **R. 140,** 59

Kakaobohne, lösl. Kohlenhydrate, Thaler. **R. 140,** 58
Kampfer, Müller u. Krum. **O. 140,** 157
Kapillarität, reale, Benetzbarkeit, Schultze. **O. 141,** 11
Kaseinborstenfasern, Peterson, McDowell u. a. **R. 140,** 53
Katalysator, Strukturveränderungen, Garton u. Turkevich. **R. 140,** 176
Katalysatoren, Trambouze, The u. a. **R. 140,** 175
— Methylchlorosilane, Trambouze u. Imelik. **R. 140,** 176
Kationenaustauscher-Membranen, Bergin u. Heyn. **R. 140,** 169
Kautschuk, Hauser. **R. 141,** 117
— Aussonderung v. Metallverunreinigungen, Sackfield. **R. 141,** 60
— reibung, Physik d., Schallamach. **O. 141,** 165
— -kristallisation, Kinetik, Dunning. **R. 141,** 118
— -Latices, Phasenkontrast-Mikroskopie, Schoon. **O. 141,** 82
— -Technologie, Konferenz, Thirion. **R. 140,** 179
— s. auch unter Latex
Keramik, Salmang. **B. 140,** 44
Keramiken, Veredlungsverfahren, Köppen u. Oberlies. **R. 140,** 60
Keramische Massen, Haase. **R. 141,** 58
Kernbinder, Pack. **R. 140,** 182
Kernreaktionen, Wirtz. **R. 141,** 52
Kinetics of Slow Coagulation of Lyophobic., Bhattacharya, Amal, K. u. Abani, K. Bhattacharya. **O. 141,** 95
Kinetik d. Peptisation, Buzágh u. Wolfram. **O .141,** 126
Koagulationseffekte am Silberbromid-Sol, Herak u. Tezak. **R. 140,** 176
— Silberjodid-Sole, Schulz u. Tezak. **R. 140,** 176
Kolloide, Oberflächen, Broughton. **R. 141,** 52
— Stabilität lyophober —, Verwey u. Overbeek. **W. K. 141,** 44
Kolloid-Elektrolyte, Hämolyse, Ross u. Silverstein. **R. 141,** 55
— -Lehre, Liesegang. **B. 141,** 48
— -synthese zur Arzneimittelherstellg., Mach. **W. K. 140,** 165
Kolloidik, Buzagh. **B. 140,** 166
Komplexlöslichkeit, Kratohvil, Tezak u. a. **R. 140,** 170
Koniferen, Feinstruktur, Liese u. Johann. **R. 141,** 121
Korngemische, Mosebach. **R. 140,** 171
Korngrößenverteilung, Tone, Winkler. **R. 140,** 190
Korrosion der Metalle, Schikor. **R. 140,** 191
Korrosionen, Netzmittel, Schutzwirkg., Piatti. **R. 140,** 190
— Veränderg. durch Netzmittel. Piatti. **R. 141,** 58
Korrossionsfiguren, Gevers. **R. 140,** 61
— -problem, Evans. **R. 141,** 58
— -schutz, Reininger. **R. 140,** 182
Kristallstrukturbestimmungen, Neutronenbeugung, Brill. **R. 140,** 172
Kunstharzleime, Arnold. **R. 140,** 178
Kunststoffe, Heering. **R. 141,** 54
— hochpolymere, Becker. **O. 140,** 1
— lichtempfindl., Schröter u. Riegger. **R. 140,** 51
Kupfereinkristall, katalytische Eigenschaften, Gwathmey u. Cunningham. **R. 140,** 175
— Spiralwachstum, Bethge u. Schaffer. **R. 141,** 122
Kupfersalzkristallisation, Wirkg. v. Rükkenmarksflüssigkt., Riebeling. **R. 140,** 59

Lackabdrücke, Untersuchg., Kimmel. **R. 141,** 119
Langperioden-Interferenzen, Hess. **R. 140,** 185
Latex, elektronenmikroskop. Untersuchg., Crampsey, Gordon u. a. **R. 140,** 52
— Oberfläche u. Teilchengröße, Maron u. Elder. **R. 140,** 52
— Quellung, Morton, Kaizerman u. a. **R. 140,** 50
— Rheologie, Maron u. Madow. **R. 140,** 182
— synthetisches, Maron, Elder u. a. **R. 140,** 180
— -Teilchen, Grenzflächenspannungen, Roe u. Brass. **R. 141,** 117
— s. unter Kautschuk
Legierungen, Löhberg. **R. 141,** 122
Leitfähigkeit, Seifenlösungen, Stigter. **R. 140,** 169
Leitfähigkeitstheorie, Falkenhagen u. Leist. **R. 141,** 116
Lichtstreuung, Billmeyer. **R. 140,** 47
—, Wippler. **R. 140,** 172
— Beschreibg. eines Turbidimeters, Guinand u. Tonnelat. **R. 140,** 62
— elektr. Feld, Wippler u. Benoit. **R. 140,** 47
Liesegang-Ringe in Gelatine, Stern. **R. 140,** 49

Mahlproduktion, Sun, Fisher u. a. **R. 140,** 191
Makro-Ionen, polymere Ampholyten, Ehrlich u. Doty. **R. 140,** 52
Makromolekulare Lösungen, Guinand u. Tonnelat. **R. 141,** 116
Makrophotographie, Neunert. **B. 140,** 167
Mäuseseren, Olberg. **R. 140,** 57
Melamin, Kaess u. Vogel. **R. 140,** 47
Membran, Zeta-Potential, Ghosh. **R. 140,** 46
Mesoporphyrin IX, Grenzflächenaktivität, Dunning. **R. 140,** 175
Metallionen u. monomolekulare Schichten, Thomas u. Schulman. **R. 141,** 117
Metall-Lackierung, Reaktionsprimer., Elfisch. **R. 140,** 53
Metalloberfläche, Raether. **R. 141,** 122
Metalloberflächen, mikroskop. Untersuchg., Galler. **R. 140,** 62
Metallpulver, elektrolyt. Abscheidg., Wranglen. **R. 141,** 58
Metallschichten, Dicke dünner —, Dühmke u. Georgi. **R. 140,** 61
Methodik der Fällungsprozesse, Kratohvil u. Tezak. **R. 141,** 117
Methodische Strukturen, Tezak, Matijevic u. a. **R. 140,** 177

Mischkatalysator, Oberfläche, D'Or u. Orzéchowski. **R. 140,** 174
Mischsysteme, dielektr. Verh. hochpolymerer —, Broens u. Müller. **O. 141,** 20
Mizellare Lösungen, Stigter. **R. 140,** 169
Molekulargewichte, Meyerhoff. **R. 141,** 124
Molekulargewichtsbestimmung, nach dem Archibald-Verfahren. **R. 140,** 46
Monomolekulare Schichten, Allan u. Alexander. **R. 140,** 48

Na-Dodecylsulfat, Adsorption an Öl-Wasser, Cockbain. **R. 140,** 48
Natrium-Carageenat-Lösungen, Goring. **R. 141,** 55
Natriumbestimmung, flammenphotometrische, Hegemann u. Pfab. **R. 140,** 63
Naturgummi, Salomon u. Van der Schee. **R. 141,** 53
Natriumphosphate, entwässert, Hafford u. Carteret. **R. 140,** 184
Netzmittel, Korrosionen, Schutzwirkg., Piatti. **R. 140,** 190
Nichtionogene Reinigungsmittel, Jelinek u. Mayhew. **R. 140,** 184
Nichtionische oberflächenaktive Stoffe, Jellinek u. Mayhew. **R. 140,** 56
Nickeloxalat, Allen u. Haigh. **R. 140,** 173
Nickelüberzüge, Struktur, Sachtler, Dorgelo u. a. **R. 140,** 174
Nucleinsäurenachweis, Gössner. **R. 140,** 186

Oberflächen, Zehender. **R. 141,** 53
— Interferenzmethode z. Untersuchg., Zehender. **R. 140,** 61
— Kolloide, Broughton. **R. 141,** 52
Oberflächenakt. Elektrolyte, Pethica. **R. 140,** 133
— Stoffe, Adsorption, Roe u. Brass. **R. 140,** 174
Oberflächenprüfung, Illig. **R. 140,** 48
Oberflächenströmung, Jones. **R. 140,** 173
Ochsenplasma-Albumin, Denaturierung durch Harnstoff, Hospelhorn, Cross u. a. **R. 140,** 58
— therm. Denaturierung, Hospelhorn u. Jensen. **R. 140,** 58
Öl-in-Wasser-Emulsion, Wiley. **R. 140,** 174
Öle, Wärmebehandlg. pflanzl. —, Petit. **R. 140,** 63
Organische Chemie, Lehrbuch, Fieser, L. F. u. M. Fieser. **B. 141,** 50
Osmose, Ducleaux u. Cohn. **R. 140,** 168
Ovalbumin-Lösungen, Gordin, Andrews u. a. **R. 140,** 187
Oxyd, Fällung wäßrg. — aus einer Zinksulfatlösg., Varsshney, Dey u. Ghosh. **O. 141,** 40

Papierchromatogramm, Jod-Azid-Reaktion, Awe, Neuwald u. a. **R. 140,** 63
Papierchromatogramme, Münz. **R. 140,** 191
— u. Elektropherogramme, Auswertung, Eberle. **R. 140,** 62
Papierchromatographie, Frontentrennung, Kellner u. Hellmuth. **R. 140,** 63
— Trennung v. Alkalimetalle durch —, Barnabas, Badve u. a. **R. 140,** 63
Papierelektrophorese, Dicastro u. San Marco. **R. 141,** 124
— Pučar. **R. 140,** 191
— Scheffer, Ziechmann u. a. **R. 141,** 123
n-Paraffine, einheitliche, Kröger. **R. 141,** 192
Parakristalline Strukturen, Hosemann. **R. 140,** 62
Pepsin, Oberflächen-Denaturierung, Cheesman u. Schuller. **R. 141,** 55
Peptidbindung, Carpréni u. Chouteau. **R. 140,** 172
Peptisation, Kinetik d., Buzagh u. Wolfram. **O. 141,** 126
Perlpolymerisation, Tromsdorf. **R. 140,** 179
Pferdehämoglobin, Denaturierung, Zaiser u. Steinhardt. **R. 140,** 58
Pflanzeneiweiße, Specht. **R. 140,** 188
Phasenkontrast-Mikroskopie natürl. Kautschuk-Latices, Schoon. **O. 141,** 82
Phaseolus radiatus, Radhakrishnan u. Vaidyanathan. **R. 140,** 58
Phenole, Identifikation, Barnabas. **R. 140,** 63
Phenol-Styrol-Reaktionen, Foster. **R. 140,** 52
Photosynthese-Fermente, Warburg u. Krippahl. **R. 140,** 187
Physicochemical Calculations, Guggenheim u. Prue. **B. 141,** 114
Physik d. Flüssigkt. u. Gase, Kappler. **B. 141,** 47
— praktische, Kohlrausch. **B. 141,** 51
Platzwechselvorgänge, Einfluß v. Ultraschall, Altenburg. **R. 140,** 45
Polyarcylamid, Molekulargewichtsbest. v., Scholtan. **R. 141,** 189
Polyamide, Hachihama u. Hyachi. **R. 140,** 48
— fraktionierte Fällg., Juilfs. **O. 141,** 88
Polyäthylen, Dole, Keeling u. a. **R. 140,** 179
— bestrahlt, Lawton, Balwit u. a. **R. 140,** 180
Polyäthylen-Isolationshüllen von Seekabeln, Kortsch. **O. 141,** 160
Polyäthylenlösungen, Roberts u. Billmeyer. **R. 140,** 181
Polyelektrolyte, Basu u. Sircar. **R. 141,** 118
Polyelektrolyt-Lösungen, Reaktionsgeschwindigkeit, Joseph u. Morawetz. **R. 140,** 169
Polyisobutylen, Fox u. Flory. **R. 140,** 181
Polymere, Auflösg. u. Trockng., Schulz u. Sabel. **R. 141,** 188
Polymere, visko-elastisches Verh., Tobolsky u. Catsiff. **R. 140,** 180
Polymerisate, Vulkanisation hochelast., Scheele, Lorenz u. a. **R. 141,** 189
Polymethylmethacrylate, Cantow, Pouyet u. a. **R. 141,** 190
Polymethacrylsäure, Trementozzi. **R. 141,** 190
Polymerisation, Wiegandt u. Thorpe. **R. 141,** 54
– Einwirkung auf Kautschuk, Merrel. **R. 140,** 50
Polysaccharide, Preece u. Mackenzie. **R. 140,** 189
Polyseife, Layton u. Strauß. **R. 140,** 181
Polystyrol, Fox jr. u. Flory. **R. 140,** 179
Polystyrollösungen, Streeter u. Boyer. **R. 140,** 181
Polyvinylacetat, Lichtstreuung u. Viskosität, Schultz. **R. 140,** 51
Polyvinylacetat, Williams u. Ferry. **R. 141,** 189
Polyvinylchlorid u. Vinylchlorid-Mischpolymerisate, Kainer. **B. 141,** 47
Polyvinylchloride, Mencik u. Lanikova. **R. 141,** 189
Porenprüfungen, Ferroxylprobe, Günther. **R. 140,** 62

Poröse Medien, Strömung von Gasen u. Dämpfen, Jones. **R. 140,** 173
Prallzerkleinerung, Mittag. **R. 141,** 60
Proteine, Foster, Samsa u. a. **R. 141,** 121
— Flockung, Jirgensons. **R. 140,** 186
— Serum- u. Plasma- —, Surgenor u. Ellis. **R. 141,** 121
— Ultrarotuntersuchg., Ehrlich u. Sutherland. **R. 140,** 187
— Zwickel- u. Haft- — im Weizenmehl, Hess. **O. 141,** 61
Proteinkristalle, Einheitszellen, Low u. Richards. **R. 140,** 57
Proteinlösungen, Wang, Anfinsen u. a. **R. 141,** 191
Proteinstruktur, Schauenstein. **R. 141,** 192
Pulvermetallurg. Werkstoffe, Eisenkolb. **R. 141,** 59
Pyridin-Kerne, Moleküle mit langer Kohlenwasserstoffkette, Gautier u. Renault. **R. 140,** 172

Quarzabdruckverfahren, Kinder. **R. 141,** 123
Quarzgrenzflächen, Adsorption an, Seifert, Buhl u. a. **O. 141,** 146
Quarzsuspensionen, Einfluß der Temperatur auf das Sedimentvolumen, Buzágh u. Szántó. **O. 141,** 1
Quellkörper in Viskose, Pohl u. Seefelder. **R. 141,** 118

Radioisotope, Lissitzky u. Michel. **R. 140,** 186
Reaktanten, Regenerierg. u. Neuzirkulation, Chance u. Legallais. **R. 141,** 191
Reaktionen, schnelle — i. d. Biologie, Roughton. **R. 141,** 191
Rechnen, chemisches, Benson. **B. 141,** 187
Reinigungsmittel, Bewertung, Harris, Sullivan u. a. **R. 140,** 184
Reinstaluminium, Helling u. Baumann. **R. 140,** 191
Rheologische Flüssigkeiten, Viskosität u. Thermodynamik, Schultz-Grunow. **O. 141,** 173
Rheology, Kochanowsky u. Harrison. **B. 140,** 167
Rinder-Albumin, isoioniges, Dandliker. **R. 141,** 190
Rohbaumwolle, Dielektrizitätskonstante Zerstreuungsfaktor, Kirkwood, Kendrick u. a. **R. 140,** 54
— elektr. Verhalten, Kirkwood, Bellamy u. a. **R. 140,** 54
Rost, Ragg. **R. 141,** 58
Rostschutz, Gerhardt. **R. 140,** 182
— Hebberling. **R. 140,** 182
— Krenkler. **R. 141,** 119
— Machu. **R. 140,** 182
— Tödt. **R. 140,** 182

Schaum, Gaeng. **R. 140,** 188
Schaumgummi, Hagen u. Pahl. **R. 140,** 180
Schaumhaltigkeit d. Bieres, Klopper. **R. 140,** 189
Schaummessung, Lienert. **R. 140,** 189
Schaumstoffe, Verwendg. v., Krügel. **R. 141,** 189
Schleifmittel, Janes. **R. 140,** 171
Schlieren und Schichten, Löffler. **R. 141,** 57
Schmutz, Wiederaufziehen, Vitale. **R. 140,** 56
Schnell-Fließ-Apparatur, Chance u. Legallais. **R. 141,** 191
Schutzschichten auf Metalloberflächen, Flammspritzen, Reininger. **R. 141,** 123
Sedimentationskoeffizient, zeitliche Änderung, Alberty. **R. 140,** 46
Seekabel, Polyäthylen-Isolationshüllen von, Kortsch. **O. 141,** 160
Selbstdiffusion v. Wasser, Wang, Anfinsen u. a. **R. 141,** 191
Seifenlösungen, Leitfähigkeit, Stigter. **R. 140,** 169
Seifenmizellen, Stigter. **R. 140,** 178
Semi-Micro-Organic Preparations, Wilkinson. **B. 141,** 49
Separatoren, selbstreinigende, Opdenberg u. Hemfort. **R. 141,** 59
Serum-Albumin, Kurash. **R. 141,** 191
Serumeiweiße, Guillien u. Hermann. **R. 141,** 122
Serumeiweißreaktionen, Bergstermann. **R. 140,** 188
Serumproteine, Temperaturkoeffizienten d. Hitzedenaturation von —, Lepeschkin. **W. K. 140,** 42
Silberrhodamid, Fällungserscheinung, Stubican u. Tezak. **O. 140,** 65
Silber-Verbundkörper, Palme. **R. 140,** 190
Silicone, Waeser. **R. 141,** 54
Siliconkautschuk, Hauser. **R. 141,** 117
— Wick u. Dietz. **R. 140,** 180
Silikone, McGregor. **R. 141,** 119
Silikongummi, Pfeifer. **R. 141,** 119
Silikonharze, Fortess. **R. 141,** 119
Silikon-Schutzlacke, Glaser. **R. 141,** 118
Silikose-Bekämpfung, Heidemann. **R. 141,** 192
Sintern v. Metallen, Waeser. **P. B. 140,** 159
Sintereisen, Schroeder. **R. 141,** 59
— und Sinterstahl, Estermann. **R. 141,** 123
— -Gleitlager, Schröder. **R. 141,** 58
Sinterhartmetalle, Merz. **R. 140,** 190
Sinterwerkstoffe, Pschera. **R. 141,** 59
Skalendiagramme, Schumacher. **R. 141,** 123
Sol-Gel-Umwandlg. d. Tusche, Katsurai. **W. K. 140,** 42
Solubilisierung, in unpolaren Lösungsmitteln, Palit u. Venkatesvarlu. **R. 140,** 55
Speckstein, Rosenthal. **R. 140,** 47
Stabilitätsquotiententheorie, Ionencharakter, Schrauzer. **R. 141,** 116
Stärkelösungen, Altern und „Retrogradation", Ulmann. **O. 140,** 32
Staub, Abscheidung, Anders. **R. 140,** 64
Staub-Bekämpfung, Heidemann. **R. 141,** 192
Stäube, gesundheitsschädl., Schmidt. **R. 141,** 56
Staubmeßverfahren, Breuer. **R. 141,** 124
Strontium-Seifen, Mehrfachschichten, Bisset u. Iball. **R. 140,** 183
Substanzen mit hohem Molekulargewicht, Sawyer u. Ferry. **R. 140,** 182
Sudhaus, Betriebskontrolle, Johnston. **R. 140,** 190
Sulfonierung, Alkylverbindungen, Kircher, Miller u. a. **R. 140,** 184
Suspensionen, Aggregation durch Polyelektrolyte, Michaels. **R. 140,** 59
— Viskositätsmessg., Meerman. **O. 141,** 76
Synthet. Reinigungsmittel, Flett. **R. 140,** 184

Tabakmosaikvirus-Nukleinsäure, Lichtstreuung, Northrop u. Sinsheimer. **R. 140,** 57
Tafelglas, opt. Prüfung, Dinger. **R. 141,** 57
— Schichten, Ramsauer. **R. 141,** 57

Tallöl, nichtionogene Derivate, Kapella, Bartels u. a. **R. 140,** 185
Technique of organic chemistry Volume I., Weißberger. **B. 141,** 46
Technische Kunstgriffe b. phys. Untersuchg., v. Angerer. **B. 141,** 47
Terylen Faserfabrikation, Wärmeverfestigung, Marvin. **R. 140,** 55
Textil-Fasern, Handbuch, Harris. **B. 141,** 115
— -materialien, elast. Verh., Platt, Kleinu.a. **R. 140,** 183
Thermodynamik bei rheol. Flüssigkeiten, Schultz-Grunow. **O. 141,** 173
Tonminerale, silikat., Jasmund. **B. 141,** 188
— -veredlung, Höchtlen. **R. 140,** 184
Trink- und Abwasser, Bestimmg. grenzflächenakt. Stoffe, Hettche. **R. 141,** 56
Tropfen, Garner u. Skelland. **R. 140,** 192

Ultraschall, Anwendg. i. Wissensch. u. Technik, Bergmann. **B. 141,** 52
Ultrazentrifuge, Scholtan. **R. 141,** 189
Ultrazentrifugen-Rotor, Temperatur, Biancheria u. Kegeles. **R. 140,** 45
Umweltwirkungen, Piccardi. **R. 140,** 192

Vakuumbaustoffe, metallische, Waldschmid. **R. 140,** 61
— -Imprägnierung, Holland-Merten. **B. 141,** 49
— -Pumpe in d. Verfahrenstechnik, Holland-Merten. **B. 141,** 49
Van der Waalssche Anziehung, Vold. **R. 140,** 169
Viskose, Reifegrad, Boenig u. Beniers. **R. 140,** 54
— -fasern, Feinstruktur, Joshi u. Preston. **R. 141,** 120
— -kunstseide u. Kupferkunstseide, Haller. **R. 140,** 53
Viskosereyon-Einzelfaser, Quellung, Barnard u. White. **R. 140,** 53
Viskosität v. Natriumpolyacrylat, Fujita, Mitsuhashi u. a. **R. 141,** 119
— bei rheolog. Flüssigkeiten, Schultz-Grunow. **O. 141,** 173
Viskositätsmessungen, Fritz u. Kroepelin. **O. 140,** 149
— an sedimentierend. Suspensionen, Meerman. **O. 141,** 76
Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung, strukturviskose Lösungen, Patat u. Hartmann. **R. 140,** 52
Viskositätszahl-Daten, Flory u. Fox jr. **R. 140,** 181
Vulkanisation, Glazer u. Schulman. **R. 140,** 178

Wärmebehandlung pflanzl. Öle, Petit. **R. 140,** 63
Wasch- u. Reinigungsmittel, Mannek. **B. 140,** 168
Waschvermögen, Diehl u. Crowe. **R. 140,** 186
Waschvorgang unter d. Elektronenmikroskop, Götte, Kling u. a. **R. 141,** 120
Waschwirkung, Polyäthylenoxydäther, Karabinos, Bartels u. a. **R. 140,** 186
— Rolle v. schmutztragenden Zusätzen, Fong u. Ward. **R. 140,** 185
Wassertropfen, Größe, Naik. **R. 140,** 177
Weichmacher, Wirkungsweise, Jenckel. **R. 141,** 189
Wechselstromelektroosmose, Temperaturabhängigkeit, László. **O. 141,** 4
— László. **B. 141,** 192
Weichmacherwanderung, Zöhrer u. Merz. **R. 141,** 188
WO_3, Reduktion, Herrmann u. Phisterer. **R. 140,** 60
Wolchonskoit, Weiss, Koch u. a. **R. 140,** 47
Wollfasern, Einwirkg. Reduktionsmittel enthaltend. Harnstofflösungen, Mercer. **R. 140,** 54
Wuchsstoffe, säurefeste, v. Guttenberg, Nehring u. a. **R. 140,** 57

Z s. auch C
Zähigkeitstemperatur-Meßgerät für Glas, Rothe. **R. 140,** 60
β-Zellulose, Kristallinität, Treiber, Berndt u. a. **R. 141,** 60
Zellulosefaser, Jodadsorption, Hessler u. Power. **R. 140,** 55
— photochem. Abbau, Agster. **R. 140,** 184
— Kleinwinkelstreuung, Hermans u. Weidinger. **R. 140,** 183
—, mattiert u. nicht mattiert, Agster. **R. 141,** 190
Zell-Ultrastruktur, Baud. **R. 141,** 190
Zellulosenitrat, Schere u. Crookston. **R. 140,** 178
Zellwolle, Krässig u. Schrott. **R. 140,** 183
Zielpräparation, thermoplast., Leonhard. **R. 141,** 123
Zinkoxydhydrat, Untersuchg., Banerji, Dey u. a. **O. 141,** 104
Zinnoxyd, hydratisiert., Untersuchg., Kulrestha, Dey u. a. **O. 141,** 106
Zirkularpapierchromatographie, Phenole, Barnabas. **R. 140,** 63
Zusatzstoffe, synthet. Reinigungsmittel, Vaughn, Suter u. a. **B. 140,** 184

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Die Pflege der Literatur aus den

Grenzgebieten zwischen Medizin und Naturwissenschaften

ist von jeher eine der Hauptaufgaben des Verlages. Eines der neueren Teilgebiete, das in diesem Zusammenhang neu erschlossen wurde, ist das gerade für den Laboratoriumsbetrieb wie für die gesamte chemische und chemisch-technische Großindustrie so wichtige Gebiet des Arbeitsschutzes. Folgende Publikationen kennzeichnen diese Entwicklung:

Zentralblatt für Arbeitsmedizin und Arbeitsschutz

Zugleich Fortsetzung des Zentralblatts für Gewerbehygiene und Unfallverhütung

Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz, Frankfurt a. M.

Hauptschriftleitung: Oberreg., Gew.-Med.-Rat Dr. E. Mager-Freiburg i. Br.

Als Sammelorgan für Arbeitsmedizin, Gewerbe- und Sozialhygiene, Arbeitsschutz und Sozialrecht erscheint diese Zeitschrift zweimonatlich im Umfang von 32—36 Seiten im Format Din A 4. 6 Hefte bilden einen Band. Abonnementspreis pro Band DM 20,— zuzüglich Porto.

Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz

In diesen Verhandlungsberichten werden sämtliche Vorträge und Diskussionen der großen jährlichen Arbeitstagungen, die die Gesellschaft mit den verschiedenen Fachorganisationen gemeinsam abhält, publiziert. Jeder Band enthält einen allgemeinen, einen medizinischen und einen technischen Teil. Bisher liegen folgende Bände vor:

Band 1. **Die 5. Verordnung über Ausdehnung der Unfallversicherung auf Berufskrankheiten**
VIII, 146 Seiten mit 36 Abb. 1953. Kart. DM 20,—.

Band 2. **Staube, Gase, Dämpfe**
XII, 280 Seiten mit 67 Abb. 1954. Kart. DM. 25,—.

Band 3. **Leistung, Ermüdung, Sicherheit**
XII, 280 Seiten mit 106 Abb. 1955. Kart. DM 25,—.

Verhandlungen der Internationalen Staublungen-Tagungen zu Münster i. W.

Herausgegeben von Prof. Dr. K. W. Jötten-Münster i. W.

In diesen Bänden sind sämtliche Referate und Dikussionen der bekannten vom Staatsinstitut für Staublungenforschung beim Hygienischen Univ.-Institut Münster i. W. ins Leben gerufenen und betreuten internationalen Arbeitstagungen enthalten. Das Thema wird jeweils von medizinischer, hygienischer und naturwissenschaftlicher Seite behandelt.

Die Staublungenerkrankungen, Band 1

1. Internationale Staublungentagung Münster i. W. vom 19.—21. 11. 1949
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 60)
XXIV, 338 Seiten mit 139 Abb. 1950. Vergriffen.

Die Staublungenerkrankungen, Band 2

2. Internationale Staublungentagung Münster i. W. vom 2.—4. 11. 1953
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 63)
XXXV, 424 Seiten mit 273 Abb. 1954, Brosch. DM 40,—, Ganzleinen DM 43,—

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

JUL 1 1953

Zeitschrift für Altersforschung

Organ zur Erforschung der Physiologie und Pathologie der Erscheinungen des Alterns

Organ d. deutschen Gruppe in der International Association of Gerontological Societies

In Gemeinschaft mit

W. HUECK München — **A. SCHITTENHELM†** München — **A. JARISCH** Innsbruck

herausgegeben von **M. BÜRGER** Leipzig

Die Zeitschrift erscheint zwanglos nach Bedarf in einzelnen Heften zu je 5 — 6 Druckbogen (80 — 96 Seiten). 4 Hefte bilden einen Band. Abonnementspreis des Bandes DM 40,— Z. Zt. erscheint Band 8

Aus dem Inhalt der letzten Hefte:

A. Arland (Leipzig): Die „fiebernde" Pflanze in ihrer Beziehung zur Gesundheit und zum Altern

P. Bastai und **D. C. Dogliotti** (Turin): Die gerontologischen Studien in Italien

H. Berthold (Leipzig): Reifungs- und Alternsprozesse in der Zyto-architektonik des Knorpels der Epiphysenfugen

M. Bürger (Leipzig): Die chemischen Alternswandlungen des menschlichen Gehirnes

R. Ehrenberg und **J. Lindemann** (Göttingen): Der Alternsgang im Differentialblutbild

P. Erb (Basel): Ulcera ventriculi et duodeni beim Menschen über 65 Jahre

P. Feudell (Leipzig): Über das Manifestationsalter zerebraler Anfallserscheinungen u. die Krampfbereitschaft der verschiedenen Lebensalter

E. Fischer (Kiel): Über Rippen- und Bronchialknorpelverkalkung im Alter

J. A. Garcia (Rio de Janeiro): Bemerkungen zur Frage des Kryptoklimakteriums

E. Gödény (Debrecen): Die typische Zahnformel zu verschiedenen Zeiten während der Wechselgebißperiode

H. Grosse (Dresden): Krebs und Alter

G. Hevelke (Leipzig): Beiträge zur Funktion und Struktur der Gefäße I: Vergleichende angiochemische Untersuchungen der A. brachialis und A. femoralis

W. Hirsch und **D. Mücke** (Leipzig): Der Krankheitsverlauf der Hepatitis epidemica in Abhängigkeit vom Lebensalter

F. Kazmeier und **W. Schild** (Düsseldorf): Die Altersveränderungen d. Ballistokardiogramms

E. Klein (Stuttgart): Der Jodstoffwechsel in Abhängigkeit vom Lebensalter

H. Knobloch (Leipzig): Lymphogranulomatose und Lebensalter

D. Lohmann (Leipzig): Chemische Untersuchungen über Altersveränderungen am Herzen

H. Ludes, P. Endler und **C. Almarez** (Köln): Studien zum Altersproblem mit isotopem Kobalt

D. Michel (Leipzig): Die normalen Flächen- und Spannungswerte bei unipolarer präkordialer Ableitung im Kindesalter

D. Michel (Leipzig): Zur Altersabhängigkeit des I.T. der Schellongschen Regulationsprüfung

W. Schulze (Leipzig): Untersuchungen über den Eiweißstoffwechsel im Alter

A. L. Vischer (Basel): Die Gerontologie in der Schweiz

G. Wüst (Leipzig): Zunahme und Altersverteilung der Ulkuskomplikationen am Sektionsgut

Verlag von Theodor Steinkopff
Dresden und Leipzig

Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 61)

Von Dr. Fritz Heepe
Med. Univ.-Klinik Münster i. W.

XVIII, 242 Seiten mit 8 Abb. 1953
Brosch. DM 30,—, Ganzl. DM 32,—

Der Monographie kommt in vieler Beziehung ein besonderes Interesse zu. Sie stellt geradezu eine minutiöse zusammenfassende Darstellung der gesamten Literatur auf dem fast unübersehbaren Gebiet der unspezifischen Bluteiweissreaktionen dar und bildet damit heute ... eine begrüssenswerte Neuerscheinung.

Klinische Wochenschrift

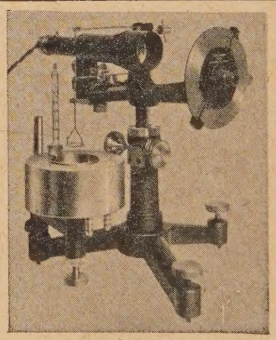
Das Buch verdient durch seine Vollständigkeit und die Gewissenhaftigkeit der kritischen Sichtung einen grossen Leserkreis.

Deutsche medizinische Wochenschrift

Aus all diesen Gründen kann das Buch für alle einschlägigen wissenschaftlichen Institute auf das beste empfohlen werden. Auch der praktische Arzt wird es mit dem Vorteil benützen ... die technische Assistentin wird es als Nachschlagwerk begrüssen.

Röntgen- und Laboratoriumspraxis

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39 a

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 140 und 141 (jeweils 2 Bände für einen Einband)
sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35